

BD

BEST AVAILABLE COPY

JP1993202038A

1993-8-10

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平5-202038

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月10日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 202038

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 10*

Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月10日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 10*

Technical

(54)【発明の名称】

アゾール誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤

(54) [Title of Invention]

PRODUCTION METHOD OF AZOLE DERIVATIVE,
AND HERBICIDE WHICH DESIGNATES THAT AS
THE ACTIVE INGREDIENT

(51)【国際特許分類第5版】

C07D413/12 8829-4C

A01N 43/82 101 D 8930-4H

C07D413/14 8829-4C

417/12 9051-4C

417/14 9051-4C

/(C07D413/12

239:00

271:00)

(C07D417/12

239:00

285:00)

(C07D417/12

251:00

285:00)

(C07D417/14

213:00

239:00

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C07D413/128829-4C

A01N43/82101D8930-4H

C07D413/148829-4C

417/129051-4C

417/149051-4C

// (C07D413/12

239:00

271:00)

(C07D417/12

239:00

285:00)

(C07D417/12

251:00

285:00)

(C07D417/14

213:00

239:00

JP1993202038A

1993-8-10

285:00)

【請求項の数】

4

【全頁数】

35

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-15010

(22)【出願日】

平成4年(1992)1月30日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

平塚 光範

【住所又は居所】

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

上川 徹

【住所又は居所】

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

285:00)

[Number of Claims]

4

[Number of Pages in Document]

35

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 15010

(22) [Application Date]

1992 (1992) January 30 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002093

[Name]

SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5307)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Kitahama 4-5-33

(72) [Inventor]

[Name]

Hiratsuka **

[Address]

Hyogo Prefecture Takarazuka City Takashi 4-2-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72) [Inventor]

[Name]

[Address]

Hyogo Prefecture Takarazuka City Takashi 4-2-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72) [Inventor]

[Name]

JP1993202038A

1993-8-10

平田 直則

【住所又は居所】

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

斉藤 一雄

【住所又は居所】

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

柴田 秀之

【住所又は居所】

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【構成】

図示の一般式で示されるアゾール誘導体、その製造法およびそれを含有する除草剤。

Hirada **

[Address]

Hyogo Prefecture Takarazuka City Takashi 4-2-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72) [Inventor]

[Name]

Saito Kazuo

[Address]

Hyogo Prefecture Takarazuka City Takashi 4-2-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72) [Inventor]

[Name]

Shibata Hideyuki

[Address]

Hyogo Prefecture Takarazuka City Takashi 4-2-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

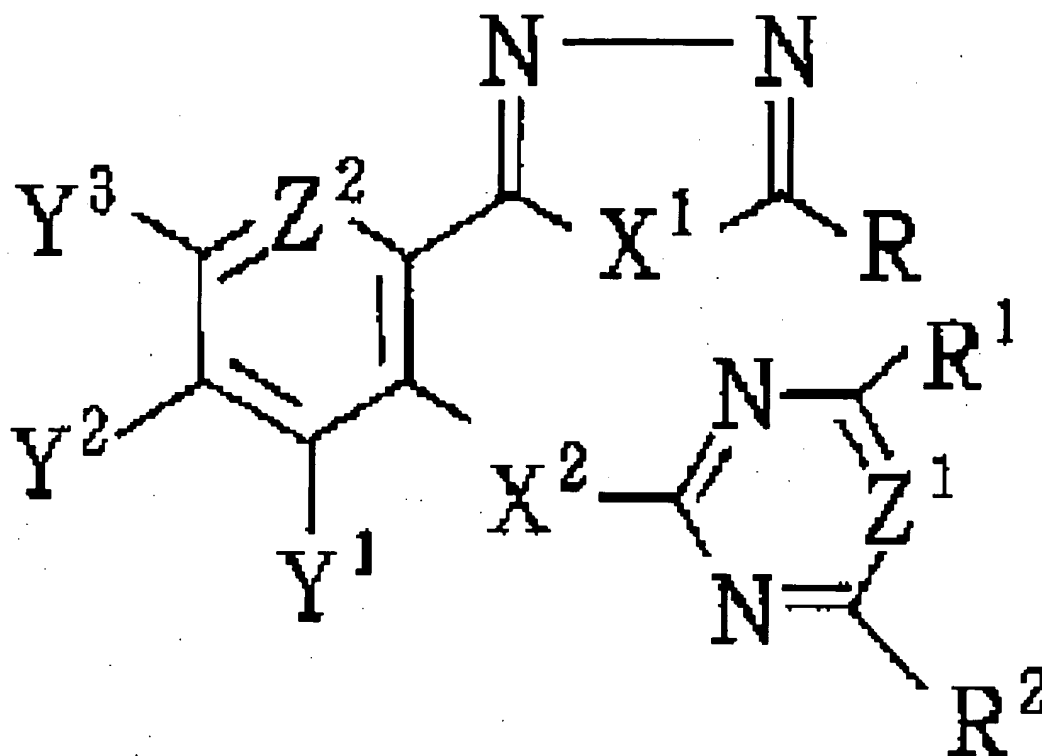
Moroishi Mitsuhiro (1 other)

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

[Constitution]

production method of azole derivative, which is shown with General Formula in illustration and herbicide, which contains that



〔式中、R は低級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ低級アルキル基等を表す。R¹ および R² は同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロ低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。X¹ は酸素原子または硫黄原子を表し、X² は酸素原子または硫黄原子を表し、Z¹ は CH または N を表す。Y¹、Y² および Y³ は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。Z² は CH、N または CY⁴ を表し、Y⁴ は同一または相異なり、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、ハロゲン原子等を表す。〕

【効果】

優れた除草効力を有することから除草剤の有効成分として使用できる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 化 1

〔化 1〕

{In Formula, R displays lower alkyl group, halogen atom, lower alkyl halide basis etc. R¹ and R² display identical or different, lower alkyl group, lower alkoxy group, halo- lower alkoxy or halogen atom or sulfur atom child. X¹ displays oxygen atom or sulfur atom child, X² displays oxygen atom or sulfur atom child, Z¹ displays CH or N. Y¹, Y² and Y³ display identical or different, hydrogen atom, lower alkyl group, lower alkoxy or halogen atom or sulfur atom child. Z² displays CH, N or CY⁴, Y⁴ displays the identical or different, hydroxyl group, mercapto group, nitro group, halogen atom etc. }

[Effect (s)]

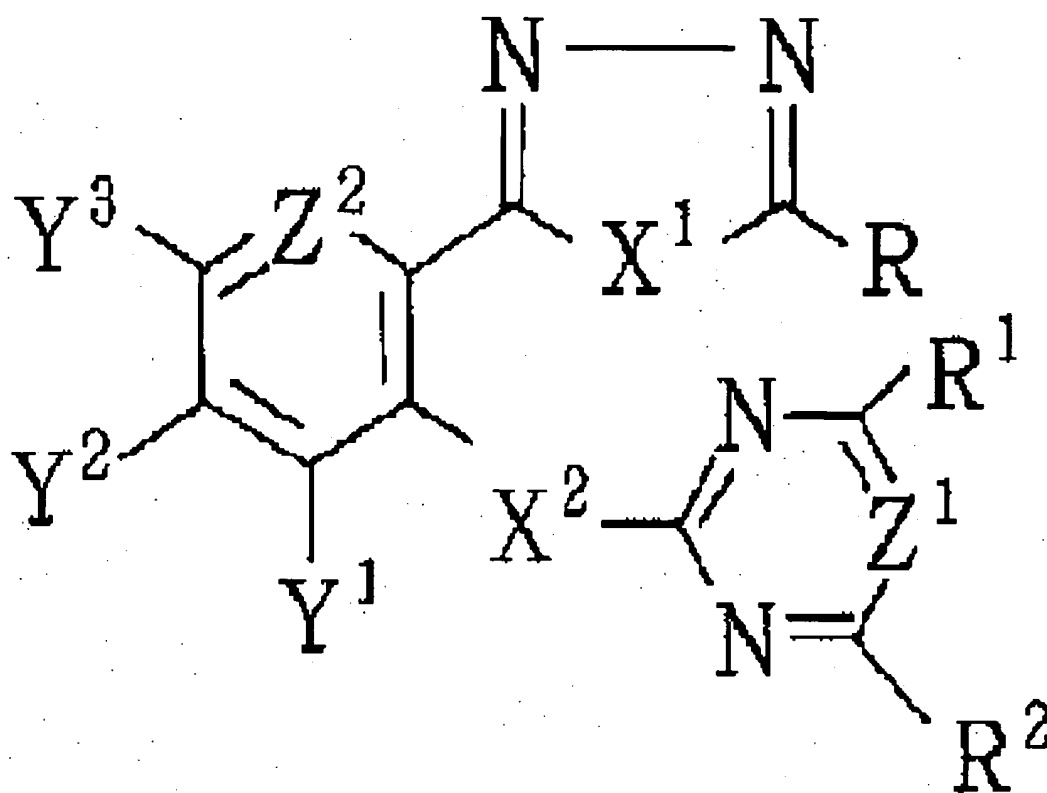
It possesses herbicidal effectiveness which is superior and it can use as active ingredient of herbicide from thing.

[Claim (s)]

[Claim 1]

General Chemical Formula 1

[Chemical Formula 1]

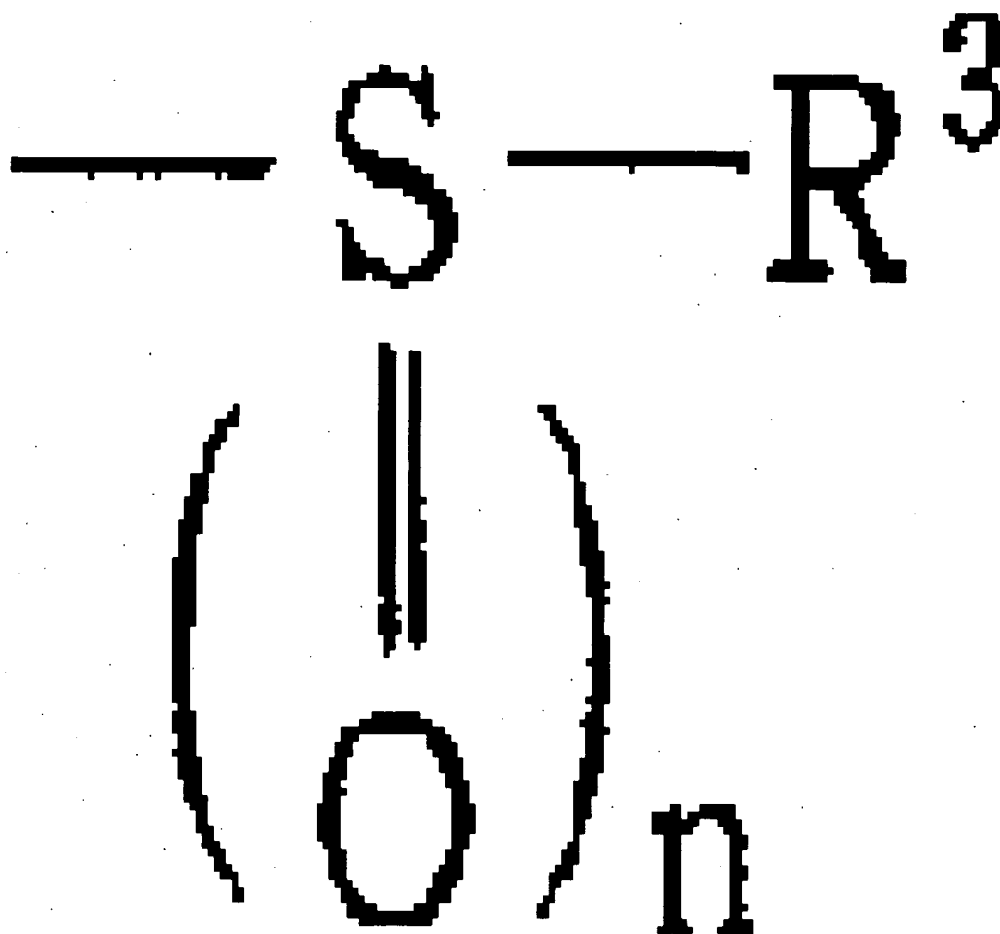


〔式中、R は低級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ低級アルキル基を表すか、または一般式 化 2〕

〔化 2〕

{In Formula, R displays lower alkyl group, halogen atom, lower alkyl halide basis or, or General Chemical Formula 2 }

[Chemical Formula 2]



(ここで、 R^3 はハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、低級アルキル基を表すか、または、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ハロ低級アルキル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表し、 n は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

R^1 および R^2 は同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロ低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

X^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z^1 は CH または N を表す。

Y^1 、 Y^2 および Y^3 は同一または相異なり、水素

group which is shown with (Here, $R^{³}$ halogen atom, lower alkoxy group, lower alkyl carbonyl group, benzoyl group, lower alkoxy carbonyl amino acid basis, displays optionally substitutable, lower alkyl group with nitro group, or or cyano group, lower alkyl group, halogen atom, lower alkoxy group, lower alkoxy carbonyl amino acid basis and lower alkyl halide basis, displays optionally substitutable, benzyl group with the nitro group or cyano group, n 0, displays 1 or 2 integer .) is displayed.

$R^{¹}$ and $R^{²}$ display identical or different, lower alkyl group, lower alkoxy group, halo-lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom.

$X^{¹}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $X^{²}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $Z^{¹}$ displays CH or N.

$Y^{¹}$, $Y^{²}$ and $Y^{³}$

原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

Z² は CH、N または CY⁴ を表し、Y⁴ は同一または相異なり、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、低級アルキニルオキシ基、ハロ低級アルキル基、ハロ低級アルケニル基、ハロ低級アルキニル基、ハロ低級アルコキシ基、ハロ低級アルケニルオキシ基、ハロ低級アルキニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低級アルケニルオキシアルキル基、低級アルキニルオキシアルキル基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルケニルオキシカルボニル基、低級アルキニルオキシカルボニル基を表すか、置換されていてもよい、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基(ここで、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコキシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。)を表すか、または一般式 化 3

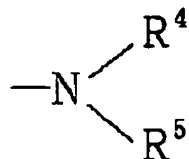
[化 3]

display identical or different, hydrogen atom, lower alkyl group, lower alkoxyl or halogen atom Ro gene atom.

Z² displays CH, N or CY⁴, Y⁴ identical or different, hydroxyl group, mercapto group, nitro group, halogen atom, lower alkyl group, lower alkenyl group, lower alkynyl group, lower alkoxy group, lower alkenyl oxy group, lower alkynyl oxy group, lower alkyl halide basis and halo- lower alkenyl group, halo- lower alkynyl group, halo- lower alkoxy group, halo- lower alkenyl oxy group, halo- lower alkynyl oxy group, lower alkoxyalkyl group-containing, lower alkenyl oxyalkyl group, lower alkynyl oxyalkyl group, cyano group, formyl group, carboxyl group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis, displays lower alkenyl oxycarbonyl group, lower alkynyl oxycarbonyl group, or displays optionally substitutable, phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group (Here, as for phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group, with lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom, lower alkoxycarbonyl amino acid basis or nitro group optionally substitutable.) or, or General Chemical Formula 3

[Chemical Formula 3]

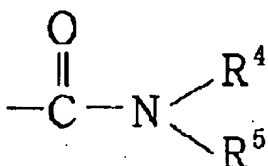
基



3-8-10

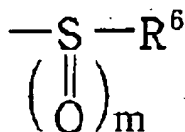
(式中、 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表す。)

基



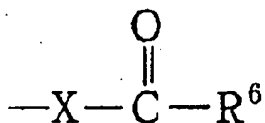
(式中、 R^4 および R^5 は前記と同じ意味を表す。)

基



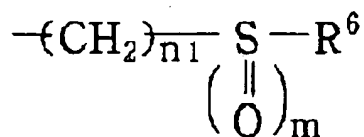
(式中、 R^6 は低級アルキル、低級アルケニル基または、低級アルキニル基を表し、 m は0、1または2の整数を表す。)

基



(式中、 R^6 は前記と同じ意味を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。)

基



7,296)

(式中、 $n1$ は0、1、2、3または4の整数を表し、 R^6 および m は前記と同じ意味を表す。)

で示される基を表す。

]で示されるアゾール誘導体。

【請求項 2】

一般式 化 4

【化 4】

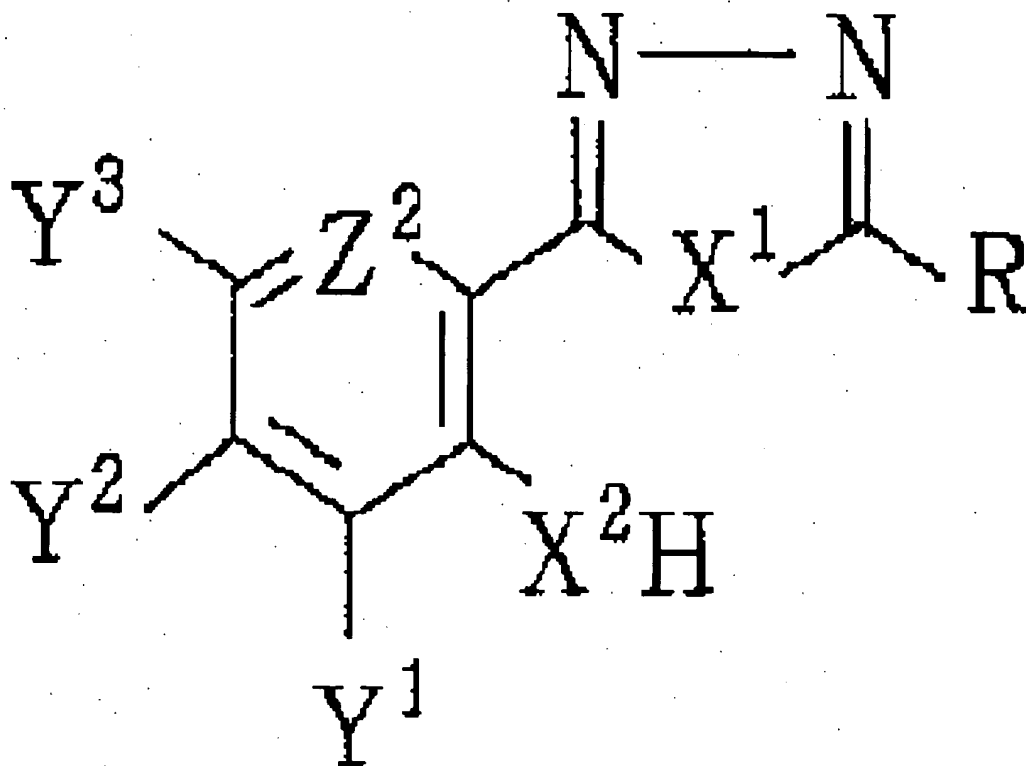
So group which is shown is displayed.

) With azole derivative, which is shown

[Claim 2]

General Chemical Formula 4

[Chemical Formula 4]

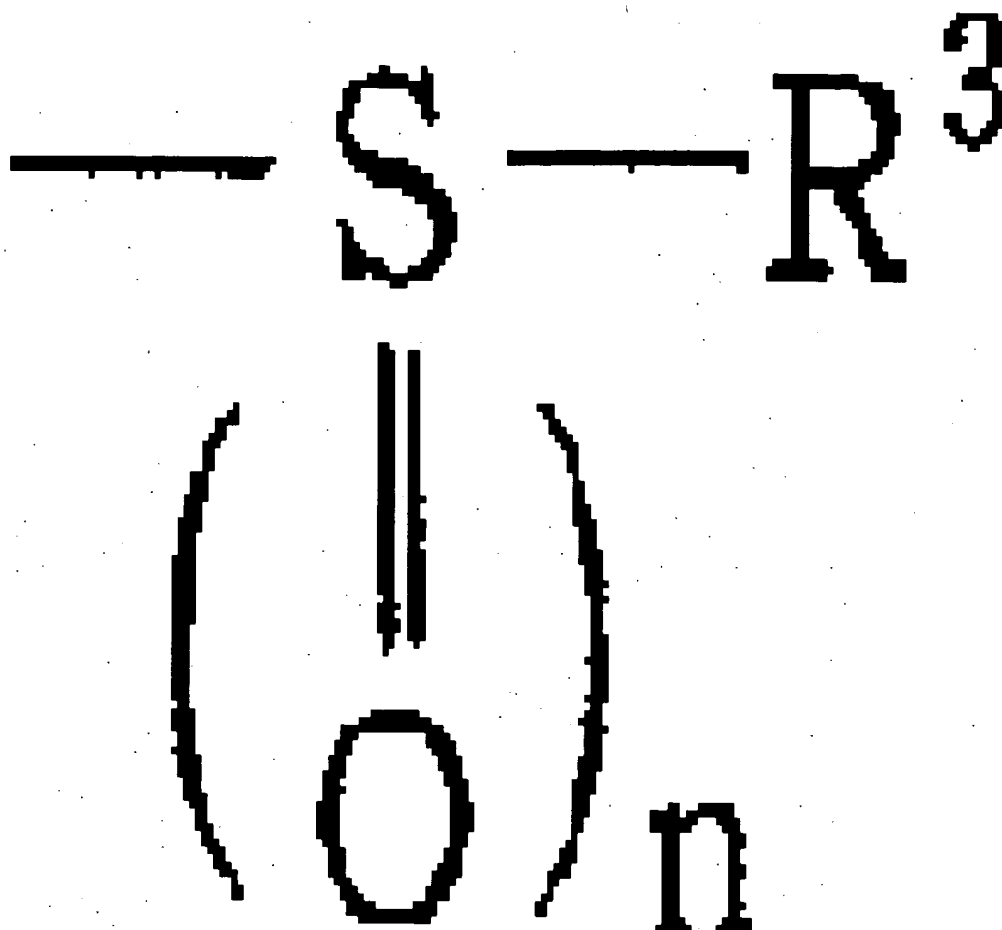


〔式中、R は低級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ低級アルキル基を表すか、または一般式 化 5〕

【化 5】

{In Formula, R displays lower alkyl group, halogen atom, lower alkyl halide basis or, or General Chemical Formula 5 }

[Chemical Formula 5]



(ここで、 R^3 はハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、低級アルキル基を表すか、又は低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ハロ低級アルキル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表し、 n は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

X^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表す。

Y^1 、 Y^2 および Y^3 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 Z^2 は CH、N または CY^4 を表し、 Y^4 は同一または相異なり、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキル

group which is shown with (Here, $R^{sup>3</sup>}$ halogen atom, lower alkoxy group, lower alkyl carbonyl group, benzoyl group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis, displays optionally substitutable, lower alkyl group with nitro group, or or cyano group lower alkyl group, halogen atom, lower alkoxy group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis and lower alkyl halide basis, displays optionally substitutable, benzyl group with the nitro group or cyano group, n 0, displays 1 or 2 integer .) is displayed.

$X^{sup>1</sup>}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $X^{sup>2</sup>}$ displays oxygen atom or sulfur atom child.

$Y^{sup>1</sup>}$, $Y^{sup>2</sup>}$ and $Y^{sup>3</sup>}$ display identical or different, hydrogen atom, lower alkyl group, lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom, $Z^{sup>2</sup>}$ displays CH, N or $CY^{sup>4</sup>}$, $Y^{sup>4</sup>}$ identical or different, hydroxyl group, mercapto group, nitro group, halogen atom, lower alkyl

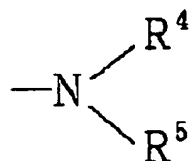
ニル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、低級アルキニルオキシ基、ハロ低級アルキル基、ハロ低級アルケニル基、ハロ低級アルキニル基、ハロ低級アルコキシ基、ハロ低級アルケニルオキシ基、ハロ低級アルキニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低級アルケニルオキシアルキル基、低級アルキニルオキシアルキル基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルケニルオキシカルボニル基、低級アルキニルオキシカルボニル基を表すか、置換されていてもよい、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基(ここで、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコキシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。)を表すか、または一般式 化 6

【化 6】

group, lower alkenyl group, lower alkynyl group, lower alkoxy group, lower alkenyl oxy group, lower alkynyl oxy group, lower alkyl halide basis and halo- lower alkenyl group, halo- lower alkynyl group, halo- lower alkoxy group, halo- lower alkenyl oxy group, halo- lower alkynyl oxy group, lower alkoxyalkyl group-containing, lower alkenyl oxyalkyl group, lower alkynyl oxyalkyl group, cyano group, formyl group, carboxyl group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis, displays lower alkenyl oxycarbonyl group, lower alkynyl oxycarbonyl group, or displays optionally substitutable, phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group (Here, as for phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group, with lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom, lower alkoxycarbonyl amino acid basis or nitro group optionally substitutable .) or, or General Chemical Formula 6

[Chemical Formula 6]

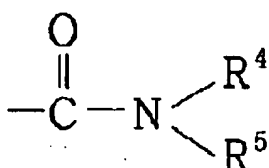
基



3-8-10

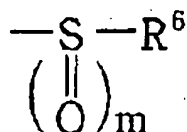
(式中、 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表す。)

基



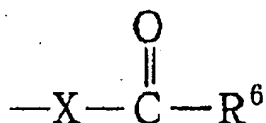
(式中、 R^4 および R^5 は前記と同じ意味を表す。)

基



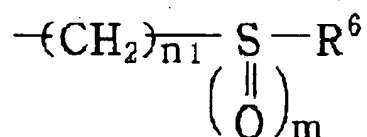
(式中、 R^6 は低級アルキル、低級アルケニル基または、低級アルキニル基を表し、 m は0、1または2の整数を表す。)

基



(式中、 R^6 は前記と同じ意味を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。)

基



(7,296)

(式中、 $n1$ は0、1、2、3または4の整数を表し、 R^6 および m は前記と同じ意味を表す。)

で示される基を表す。

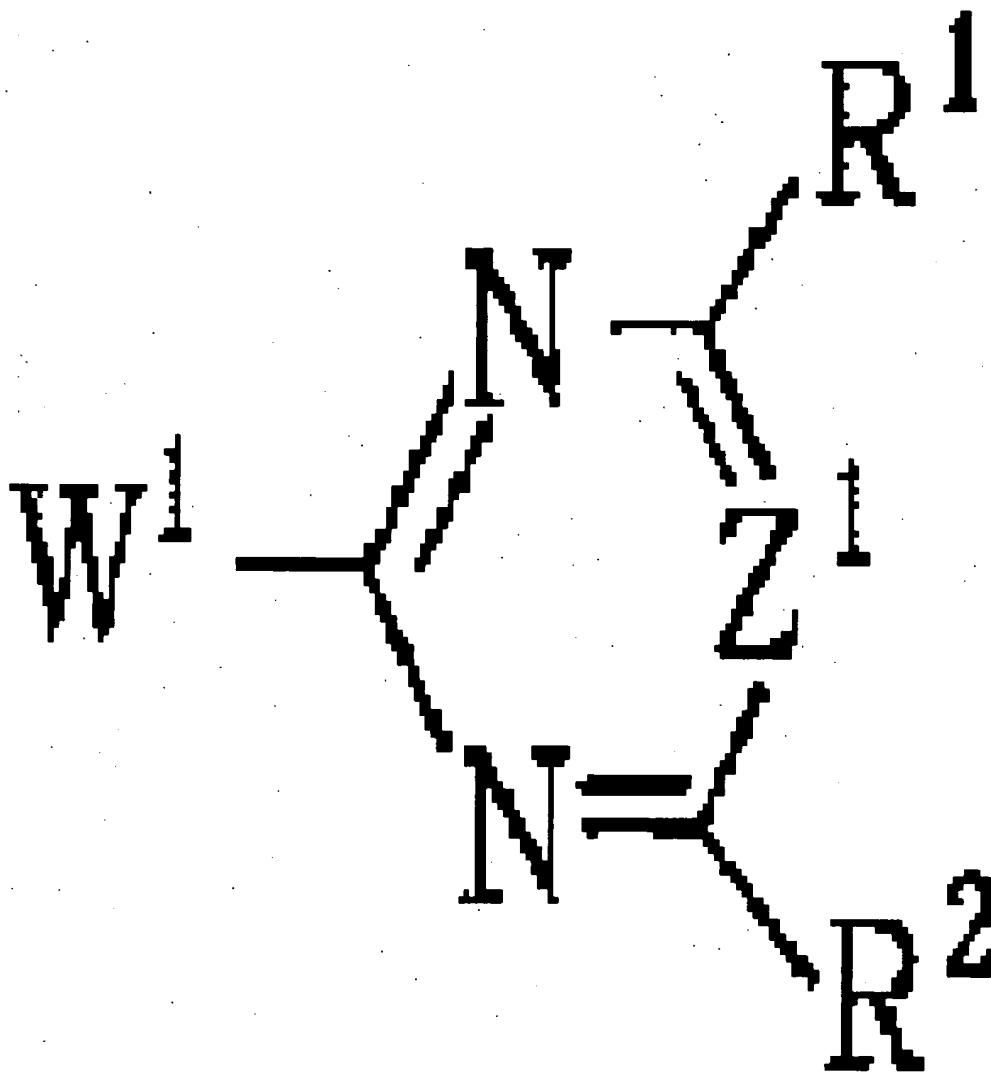
]で示されるフェノール誘導体と、一般式 化 7

【化 7】

So group which is shown is displayed.

) With phenol derivative and General Chemical Formula 7 which are shown

[Chemical Formula 7]

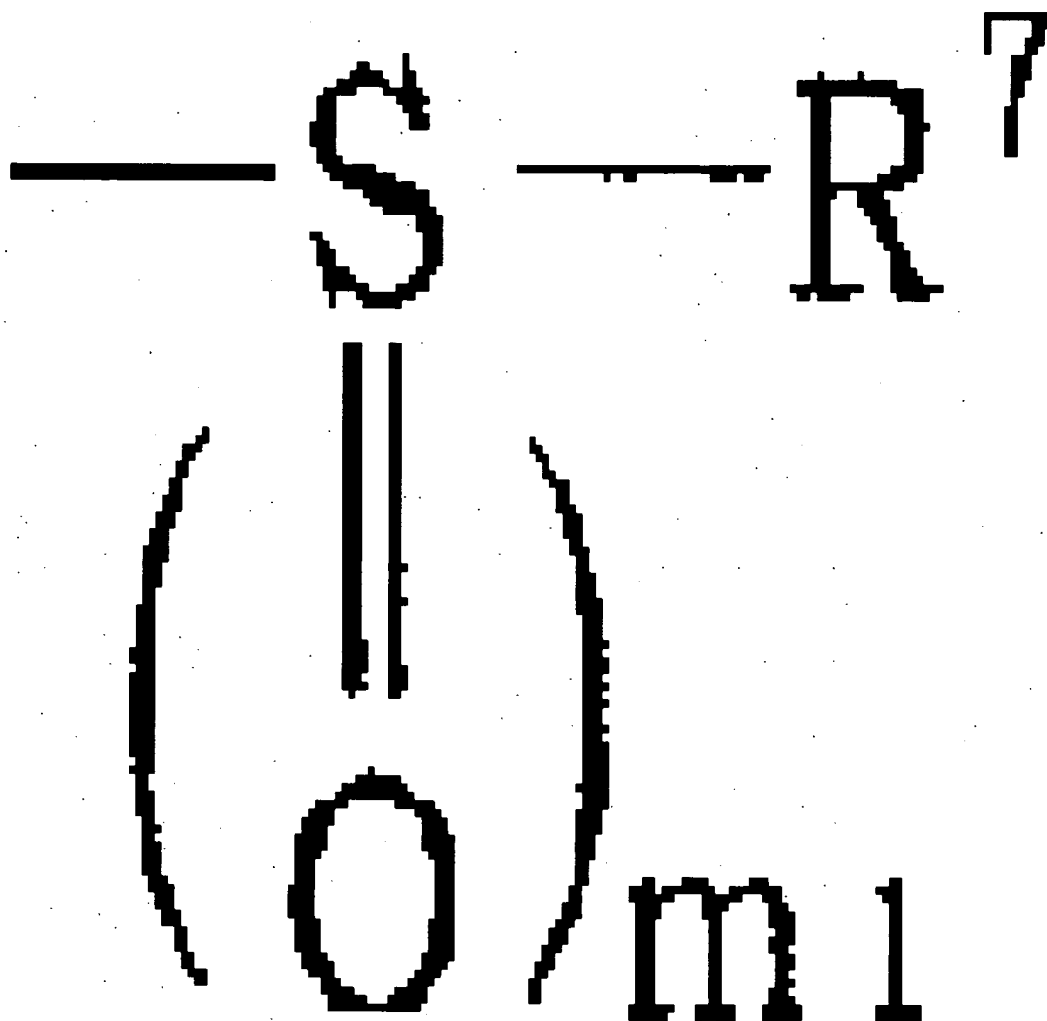


〔式中、 R^1 および R^2 は同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロ低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 Z^1 は C H または N を表す。 W^1 はハロゲン原子または一般式 化 8〕

【化 8】

{In Formula, $R^{sup>1</sup>}$ and $R^{sup>2</sup>}$ display identical or different , lower alkyl group , lower alkoxy group , halo- lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom , $Z^{sup>1</sup>}$ displays CH or N. As for $W^{sup>1</sup>}$ halogen atom or General Chemical Formula 8 }

[Chemical Formula 8]



(ここで R^7 は低級アルキル基を表すか、または、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコキシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表し、 m_1 は 0、1、または 2 の整数を表す。) で示される基を表す。

] で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載のアゾール誘導体の製造法。

【請求項 3】

一般式 化 9

【化 9】

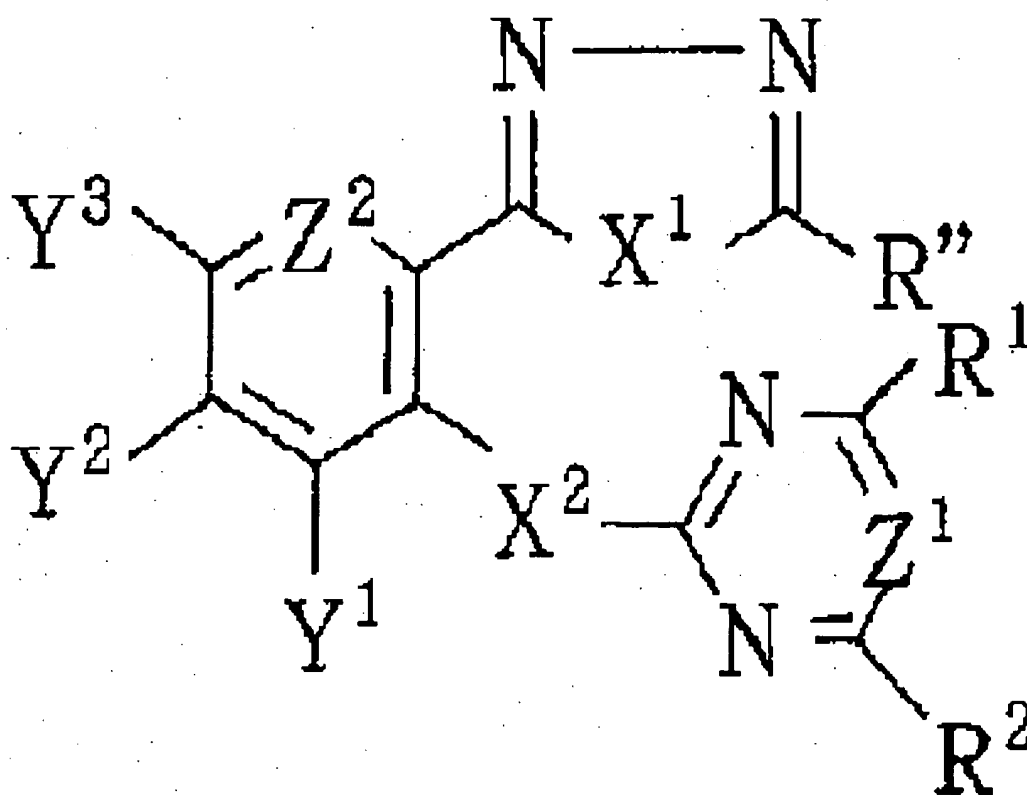
group which is shown with ($R^{⁷}$ displays lower alkyl group here, or, displays optionally substitutable, benzyl group with lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom, lower alkoxy carbonyl amino acid basis or nitro group, $m^{₁}$ displays integer of 0, 1 or 2.) is displayed.

) With compound which is shown production method . of azole derivative which is stated in Claim 1 which designates that it reacts as feature

[Claim 3]

General Chemical Formula 9

[Chemical Formula 9]

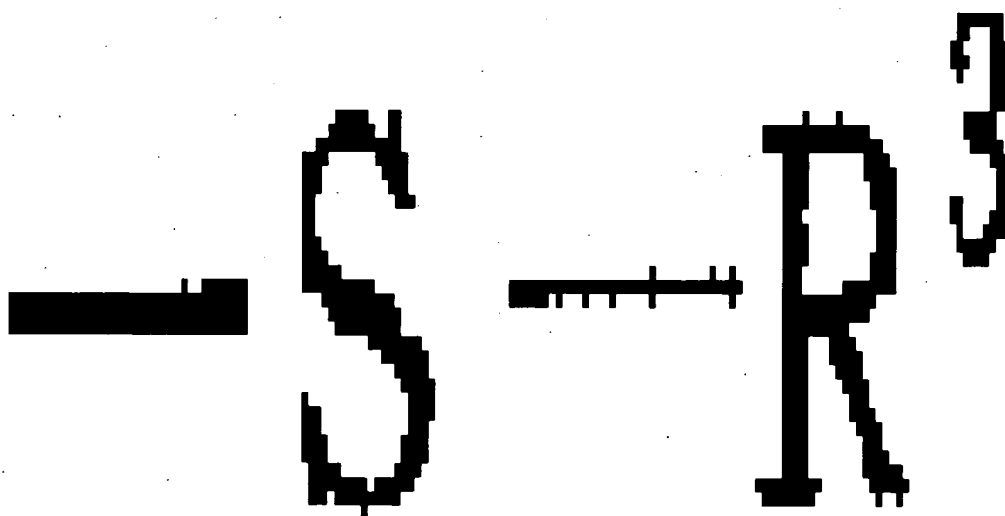


〔式中、R'は一般式 化 10〕

{In Formula, as for R' is General Chemical Formula 10 }

〔化 10〕

[Chemical Formula 10]



(ここで、 R^3 はハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、低級アルキル基を表すか、または、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ハロ低級アルキル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表す。 n は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

R^1 および R^2 は同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロ低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

X^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z^1 は CH または N を表す。

Y^1 、 Y^2 および Y^3 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

Z^2 は CH、N または CY^4 を表し、 Y^4 は同一または相異なり、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、低級アルキニルオキシ基、ハロ低級アルキル基、ハロ低級アルケニル基、ハロ低級アルコキシ基、ハロ低級アルケニルオキシ基、ハロ低級アルキニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低級アルケニルオキシアルキル基、低級アルキニルオキシアルキル基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルケニルオキシカルボニル基、低級アルキニルオキシカルボニル基を表すか、置換されていてもよい、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基(ここで、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコキシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。)を表すか、または一般式 化 11

[化 11]

group which is shown with (Here, $R^{³}$ halogen atom, lower alkoxy group, lower alkyl carbonyl group, benzoyl group, lower alkoxy carbonyl amino acid basis, displays optionally substitutable, lower alkyl group with nitro group, or or cyano group, lower alkyl group, halogen atom, lower alkoxy group, lower alkoxy carbonyl amino acid basis and lower alkyl halide basis, displays optionally substitutable, benzyl group with the nitro group or cyano group. n 0; displays 1 or 2 integer .) is displayed.

$R^{¹}$ and $R^{²}$ display identical or different, lower alkyl group, lower alkoxy group, halo-lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom .

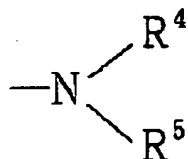
$X^{¹}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $X^{²}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $Z^{¹}$ displays CH or N.

$Y^{¹}$, $Y^{²}$ and $Y^{³}$ display identical or different, hydrogen atom, lower alkyl group, lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom .

$Z^{²}$ displays CH, N or $CY^{⁴}$, $Y^{⁴}$ identical or different, hydroxyl group, mercapto group, nitro group, halogen atom, lower alkyl group, lower alkenyl group, lower alkynyl group, lower alkoxy group, lower alkenyl oxy group, lower alkynyl oxy group, lower alkyl halide basis and halo- lower alkenyl group, halo- lower alkynyl group, halo- lower alkoxy group, halo- lower alkenyl oxy group, halo- lower alkynyl oxy group, lower alkoxyalkyl group-containing, lower alkenyl oxyalkyl group, lower alkynyl oxyalkyl group, cyano group, formyl group, carboxyl group, lower alkoxy carbonyl amino acid basis, displays lower alkenyl oxycarbonyl group, lower alkynyl oxycarbonyl group, or displays optionally substitutable, phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group (Here, as for phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group, with lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom, lower alkoxy carbonyl amino acid basis or nitro group optionally substitutable .)or, or General Chemical Formula 11

[Chemical Formula 11]

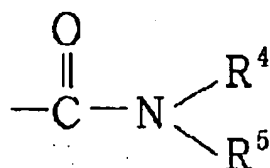
基



3-8-10

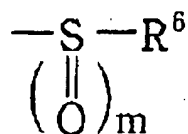
(式中、 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表す。)

基



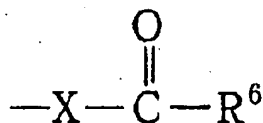
(式中、 R^4 および R^5 は前記と同じ意味を表す。)

基



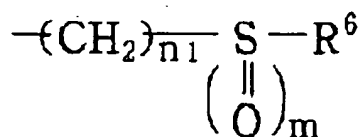
(式中、 R^6 は低級アルキル、低級アルケニル基または、低級アルキニル基を表し、 m は0、1または2の整数を表す。)

基



(式中、 R^6 は前記と同じ意味を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。)

基



(7,296)

(式中、 $n1$ は0、1、2、3または4の整数を表し、 R^6 および m は前記と同じ意味を表す。)

で示される基を表す。

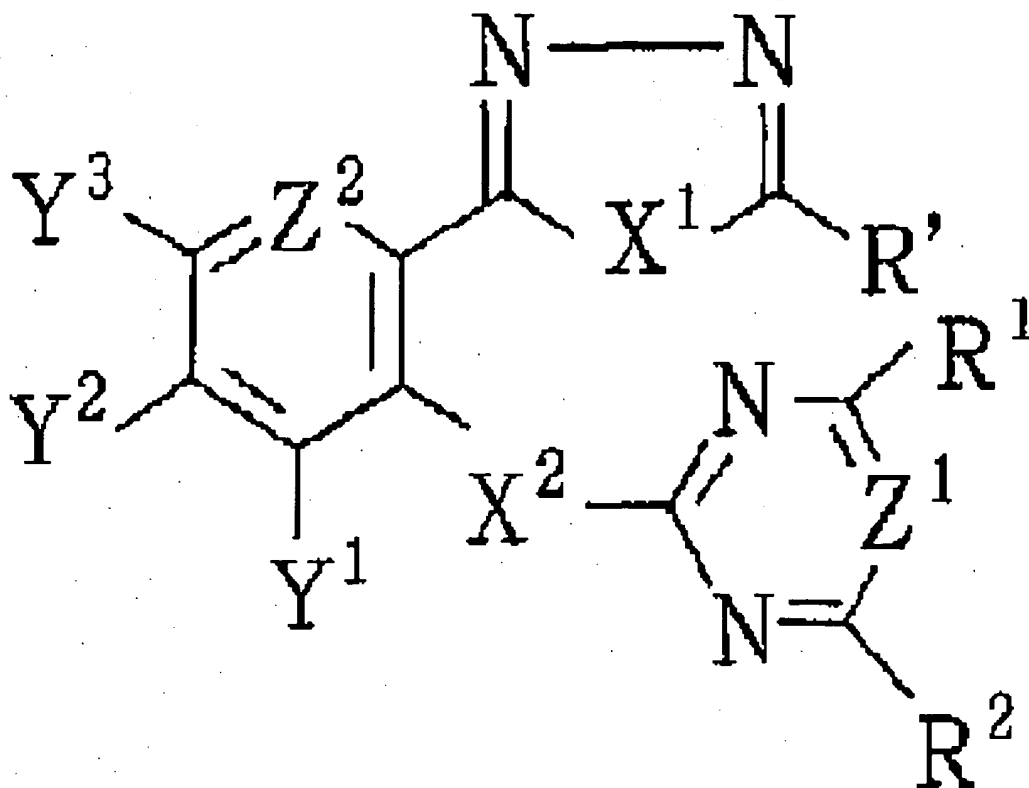
]で示されるアゾール誘導体を酸化することを特徴とする一般式 化 12

【化 12】

So group which is shown is displayed.

) With General Chemical Formula 12 which designates that oxidation it does azole derivative which is shown as feature

[Chemical Formula 12]

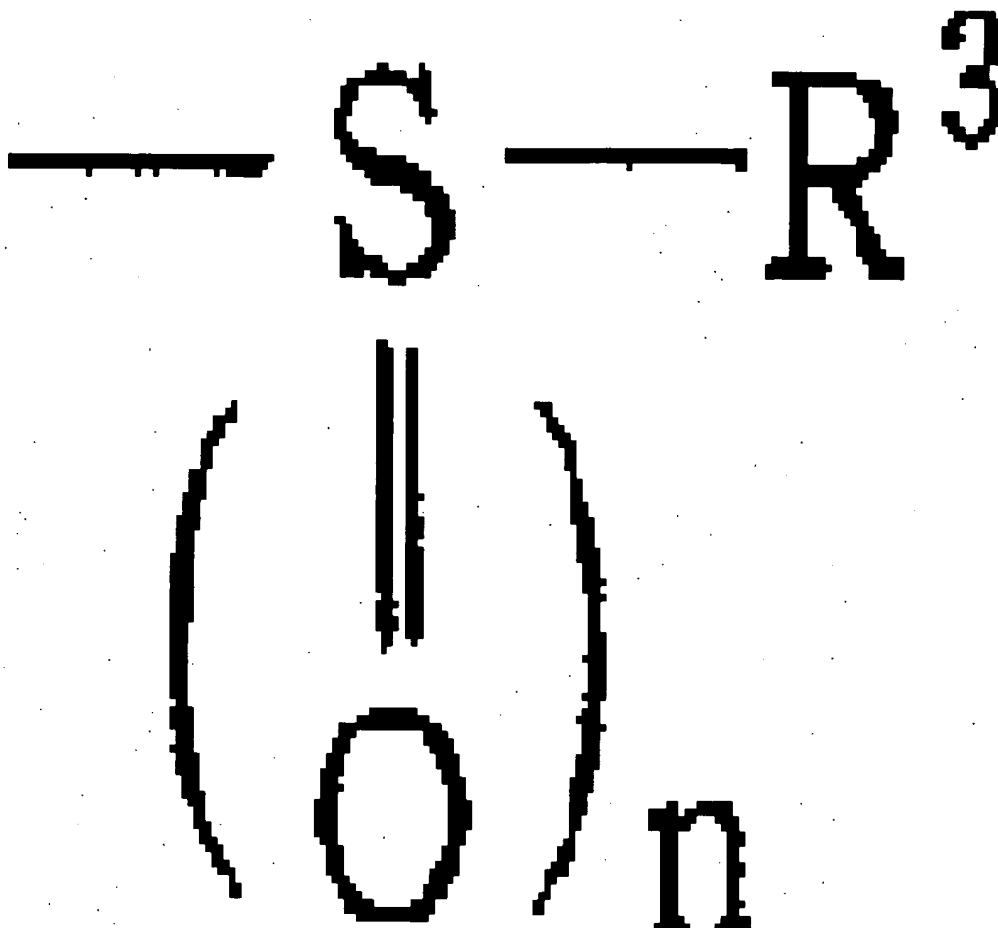


〔式中、R'は一般式 化 13〕

【化 13】

{In Formula, as for R', General Chemical Formula 13 }

[Chemical Formula 13]



(ここで、 R^3 は前記と同じ意味を表す。 n は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は前記と同じ意味を表す。

]で示されるアゾール誘導体の製造法。

【請求項 4】

請求項 1 記載のアゾール誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

Specification

【発明の詳細な説明】

製造例 1

group which is shown with (Here, $R^{³}$ displays same meaning as description above. n 0, displays 1 or 2 integer .) is displayed.

$R^{¹}$, $R^{²}$, $X^{¹}$, $X^{²}$, $Z^{¹}$, $Z^{²}$, $Y^{¹}$, $Y^{²}$ and $Y^{³}$ display same meaning as description above.

) With production method . of azole derivative which is shown

[Claim 4]

herbicide . which designates that it contains azole derivative which is stated in Claim 1 as active ingredient as feature

[Description of the Invention]

Production Example 1

60%油性水素化ナトリウム 0.44g を N,N-ジメチルホルムアミド 25ml に懸濁させ、2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-(4-メチルベンジルチオ)チアジアゾール 3.14g を N,N-ジメチルホルムアミド 5ml に溶かした溶液を滴下した。

室温で30分間攪拌した後、4,6-ジメトキシ-2-メチルスルホニルピリミジン 2.18g を N,N-ジメチルホルムアミド 5ml に溶かした溶液を加えた。

反応液を 100~110 deg C で1時間、加熱、攪拌した。

放冷後、1 規定塩酸に反応液を注ぎ、酢酸エチルで2回抽出した。

有機層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

減圧下に溶媒を留去し、粗精製物 3.94g を得た。

得られた粗精製物のうち、0.5g を薄層クロマトグラフィー(MERCK 社製 Art 5717、展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル(2:1,v/v))に付し、0.24g の 2-(2-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルオキシ)フェニル)-5-(4-メチルベンジルチオ)チアジアゾール(本発明化合物(39))を得た。

製造例 2

2-(4-クロロベンジルチオ)-5-(2-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルオキシ)フェニル)チアジアゾール 1.42g をクロロホルム 20ml に溶かし、メタクロロ過安息香酸 1.30g を加えた。

室温で7時間攪拌し、反応終了とした。

反応液を 20%炭酸カリウム水溶液で3回洗浄し、さらに水で洗浄した。

無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に溶媒を留去した。

得られた残渣を薄層クロマトグラフィー(MERC K 社製 Art 5717、展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル(2:1,v/v))に付し、0.27g の 2-(4-クロロベンジルスルホニル)-5-(2-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イルオキシ)フェニル)チアジアゾール(本発明化合物(50))を得た。

上記製造例に準じて、対応する出発物質を反応させることにより得られる本発明化合物を表 1-17 に示す。

【表 1】

Suspension doing 60% oil sodium hydroxide 0.44g in N, N-dimethylformamide 25ml, 2 - (2 -hydroxyphenyl) - 5 - it dripped solution which melted (4 -methylbenzyl thio) thiadiazole 3.14g in N, N- dimethylformamide 5ml .

30 minute after agitating, 4 and 6 -dimethoxy -2- methyl sulfonyl pyrimidine 2.18g solution which was melted in N, N-dimethylformamide 5ml was added with room temperature .

With 100 - 110 deg C 1 hour , it heated and agitated reaction mixture .

After cooling, you poured reaction mixture to 1 normal hydrochloric acid , twice extracted with ethylacetate .

After washing organic layer with water, it dried with anhydrous magnesium sulfate .

solvent was removed under vacuum , crudely purified product 3.94g was acquired.

the compound of this invention (39) was acquired. To attach on MERCKsupplied Art5717, developing solvent :hexane /ethylacetate (2: 1, v/v) , 2 - (2 - (4 and 6 -dimethoxy pyrimidine -2- yloxy) phenyl) - 5 - (4 -methylbenzyl thio) thiadiazole of 0.24 g Among crudely purified product which it acquires, 0.5 g thin layer chromatography

Production Example 2

2 - (4 -chloro benzyl thio) - 5 - (2 - (4 and 6 -dimethoxy pyrimidine -2- yloxy) phenyl) thiadiazole 1.42g was melted in chloroform 20ml , perchlorobenzoic acid 1.30g was added.

7 hours it agitated with room temperature , made reaction termination .

thrice you washed reaction mixture with 20% aqueous potassium carbonate solution , furthermore washed with water.

After drying with anhydrous magnesium sulfate , solvent was removed under vacuum .

the compound of this invention (50) was acquired. To attach on MERCKsupplied Art5717, developing solvent :hexane /ethylacetate (2: 1, v/v) , 2 - (4 -chloro benzyl sulfonyl) - 5 - (2 - (4 and 6 -dimethoxy pyrimidine -2- yloxy) phenyl) thiadiazole of 0.27 g residue which it acquires thin layer chromatography

According to above-mentioned Production Example , starting substance which corresponds the compound of this invention which is acquired by reacting is shown in Table 1 -17.

[Table 1]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(1)	H	H	H	CH	O	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	C ₄ H ₉ (t)	n _D ²⁵ 1.5321
(2)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	融点 117.1°C
(3)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₃	融点 168.7°C
(4)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	融点 133.1°C
(5)	H	H	H	CF	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	
(6)	H	H	H	CF	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ C ₆ H ₁₃ (n)	
(7)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	融点 106.7°C
(8)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	樹脂状
(9)	H	H	H	CCl	S	S	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	
(10)	H	H	H	CCl	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(11)	H	H	H	CBr	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(12)	H	H	H	CH	O	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	Cl	融点 150.1°C

【表 2】

[Table 2]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(13)	H	H	H	CH	O	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	CF ₃	融点 68.3°C
(14)	CH ₃	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	
(15)	H	Cl	H	CH	S	O	CH	Cl	Cl	SO ₂ C ₂ H ₅	
(16)	H	H	OCH ₃	CH	S	O	CH	CH ₃	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇ (i)	
(17)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ C(CH ₃) ₃	n _D ¹⁸ 1.5591
(18)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ COOCH ₃	融点 136.8°C
(19)	H	H	H	CCH ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	
(20)	H	H	H	CCF ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(21)	H	H	H	COCH ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₃	
(22)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ C ₆ H ₅	n _D ¹⁸ 1.6028
(23)	H	H	H	CCOCH ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SC ₃ H ₇ (n)	
(24)	H	H	H	CCN	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SC ₂ H ₅	

【表 3】

[Table 3]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(25)	H	H	H	CNO ₂	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SC ₄ H ₉ (n)	
(26)	H	H	H	CCON(CH ₃) ₂	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ C ₄ H ₉ (n)	
(27)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₂ COOCH ₃	n _D ¹⁸ 1.5741
(28)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	n _D ¹⁸ 1.5798
(29)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCHF ₂	OCHF ₂	SCH ₃	
(30)	H	H	H	CCl	S	O	CH	Cl	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(31)	H	H	H	CCl	S	O	CH	CH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(32)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₂ C ₆ H ₅	n _D ¹⁸ 1.5779
(33)	H	H	H	CC ₆ H ₅	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₃	
(34)	H	H	H	CC ₆ H ₅	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	
(35)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	n _D ¹⁸ 1.5492
(36)	H	H	H	N	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	

【表 4】

[Table 4]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(37)	H	H	H	N	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₃	
(38)	H	H	H	N	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₃	
(39)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_3$	n _D ²¹ 1.5835
(40)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—OCH}_3$	n _D ²¹ 1.5952
(41)	H	H	H	CCI	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_3$	
(42)	H	H	H	CCI	S	S	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_3$	

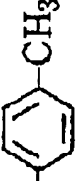
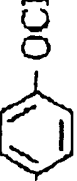
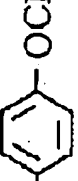

【表 5】

[Table 5]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(43)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—Cl}\rangle$	n_D^{21} 1.5859
(44)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2\rangle$	n_D^{21} 1.5685
(45)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3\rangle$	n_D^{21} 1.5725
(46)	H	H	H	CCl	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3\rangle$	

【表 6】

[Table 6]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(47)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₂ -  -CH ₃	n_D^{21} 1.5871
(48)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₂ -  -OCH ₃	n_D^{21} 1.4878
(49)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₂ -  -OCH ₃	n_D^{21} 1.5821
(50)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₂ -  -Cl	n_D^{21} 1.5897

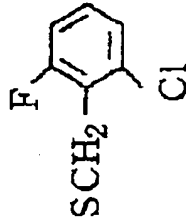
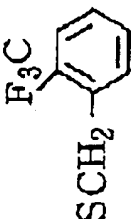

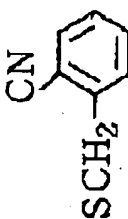
【表 7】

[Table 7]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(51)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$n_D^{21} \ 1.5884$
(52)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$n_D^{21} \ 1.4862$
(53)	H	H	H	CF	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	
(54)	H	H	H	CF	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})$	

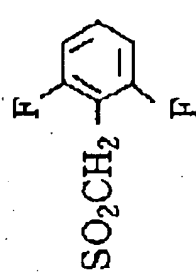
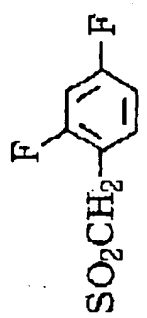
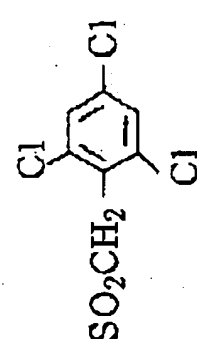
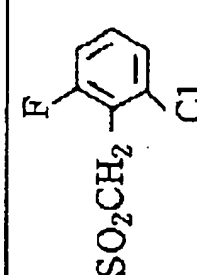
【表 8】

[Table 8]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(55)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5752
(56)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5606
(57)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5854
(58)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5875

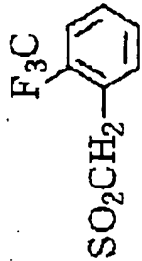

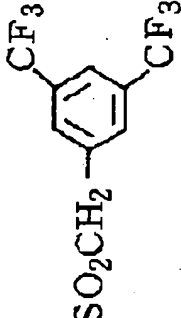

【表 9】

[Table 9]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(59)	H	H	OCH ₃	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(60)	H	H	OCH ₃	CH	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃		
(61)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(62)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n _D ²¹ 1.5731


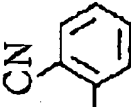
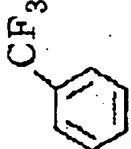
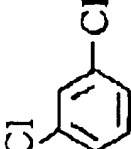
【表 10】

[Table 10]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(63)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5633
(64)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5790
(65)	H	H	H	CBr	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(66)	H	H	H	N	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		

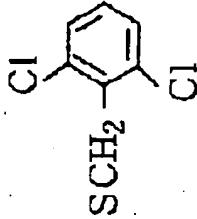
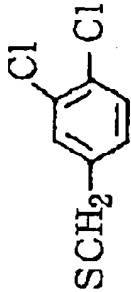
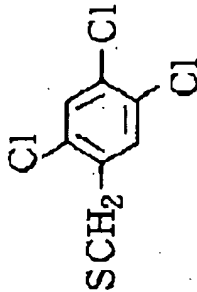
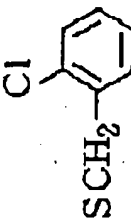
【表 11】

[Table 11]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(67)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SOCH ₂ - 	n_D^{21} 1.5645
(68)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	CN- 	n_D^{21} 1.5892
(69)	H	H	H	OCH ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₂ - 	
(70)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCl- 	n_D^{21} 1.5881

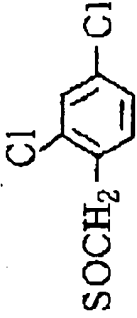
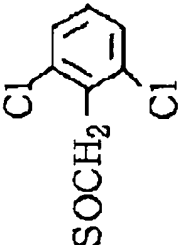

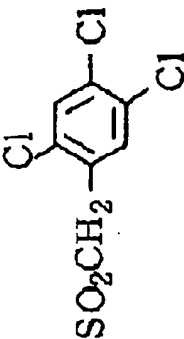
【表 12】

[Table 12]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(71)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5775
(72)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5871
(73)	H	H	H	CCF ₃	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(74)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5922

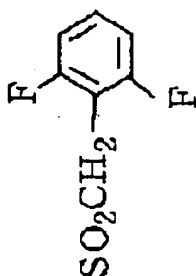
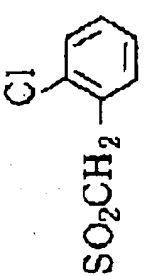
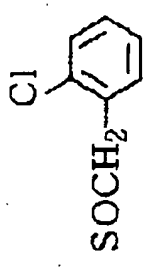
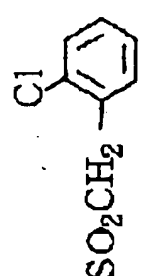
【表 13】

[Table 13]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(75)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5997
(76)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5902
(77)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n_D^{21} 1.5875
(78)	H	H	H	CCl	S	O	N	OCH ₃	OCH ₃		

【表 14】

[Table 14]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(79)	H	H	H	CF	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(80)	H	H	H	N	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		
(81)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		n _D ²¹ 1.5879
(82)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃		

3-8-10

(7,296)

【表 15】

[Table 15]

化合物 番号	Y^1	Y^2	Y^3	Z^2	X^1	X^2	Z^1	R^1	R^2	R	物 性
(83)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	<chem>Clc1ccc(cc1)CSCSCc2ccc(Cl)cc2</chem>	n_D^{21} 1.5991
(84)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	<chem>Clc1ccc(cc1)CSCSCc2cc(Cl)ccc2</chem>	n_D^{21} 1.5866
(85)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	<chem>Clc1ccc(cc1)CSCSCc2cc(Cl)ccc2</chem>	n_D^{21} 1.5971
(86)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	<chem>Clc1ccc(cc1)CSCSCc2ccc(Cl)cc2</chem>	

【表 16】

[Table 16]

化合物 番号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	Z ¹	R ¹	R ²	R	物 性
(87)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{Cl}$	n _D ²¹ 1.5918
(88)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{CH}_3\text{---}\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$	
(89)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	$\text{CH}_3\text{---}\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$	mp 112.5°C
(90)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ COCH ₃	n _D ²¹ 1.5847
(91)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ COCH ₃	
(92)	H	H	H	CH	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ COC ₆ H ₅	n _D ²¹ 1.5645
(93)	H	H	H	CCl	S	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₂ COC ₆ H ₅	

【表 17】

[Table 17]

Z^1	R^1	R^2	R	物 性
CH	OCH_3	OCH_3	$SCH_2COOC(CH_3)_3$	n_D^{21} 1.5586
CH	OCH_3	OCH_3	$SCH_2COOC(CH_3)_3$	
CH	OCH_3	OCH_3	$SCH_2COCH(CH_3)_2$	
CH	OCH_3	OCH_3	$SCH_2COCH(CH_3)_2$	

次に、原料化合物である一般式化 17 で示されるフェノール誘導体の製造例を参考例として示す。

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なアゾール誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤に関する。

【従来の技術】

これ迄、アミトロール(amitrole)等のアゾール誘導体が除草剤の有効成分として用いことが知られている。

【発明が解決しようとしている課題】

しかしながら、従来のアゾール誘導体は、除草効力が不十分であったり、作物・雑草間の選択性に劣ったりすることから必ずしも満足すべきものとは言い難い。

一方、現在、農耕地あるいは非農耕地として数多くの除草剤が使用されているが、防除の対象となる雑草は種類も多く、発生も長期間にわたるため、より除草効力が高く、幅広い殺草スペクトラムを有する除草剤の開発が求められている。

また、近年、省力化、栽培期間の延長あるいは土壌流出防止等の目的で不耕起栽培(notill cultivation)が行われている。

そのため、雑草に対し高い茎葉処理除草活性と残効性に優れた土壌処理除草活性とを同時に有し、かつ除草処理後の作物栽培において優れた作物選択性を有する除草剤の出現が待ち望まれている。

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような状況に鑑み、種々検討した結果、下記的一般式化 14 で示されるアゾール誘導体が上述のような欠点の少ない優れた除草剤であること、更には、農耕地あるいは非農耕地に発生する広範囲の雑草を防除的に除草でき、低薬量で施用でき、しかも殺草スペクトルが広く、不耕起栽培にも安全に使用できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式 化 14

【化 14】

Next, it shows Production Example of phenol derivative which is shown with General Chemical Formula 17 which is a starting material compound as Reference Example .

[Field of Industrial Application]

this invention regards production method of novel azole derivative , and herbicide which designates that as active ingredient .

[Prior Art]

To this, [amitorooru] (amitrole) or other azole derivative , as active ingredient of herbicide it is known that it can use.

[Problems to be Solved by the Invention]

But, conventional azole derivative is difficult to say, herbicidal effectiveness being insufficient , those which always it should be satisfied from fact that it is inferior to selectivity between crop *weed .

On one hand, herbicide is used many presently, as farmland or the non-crop land , but as for weed which becomes object of prevention the types it is many, occurrence in long period because of Wataru , development of herbicide where herbicidal effectiveness is higher, possesses the broad herbicidal spectrum is sought.

In addition, recently, non- tillage cultivation (notillcultivation) is done with extended of labor reduction , cultivation time or soil outflow prevention or other objective .

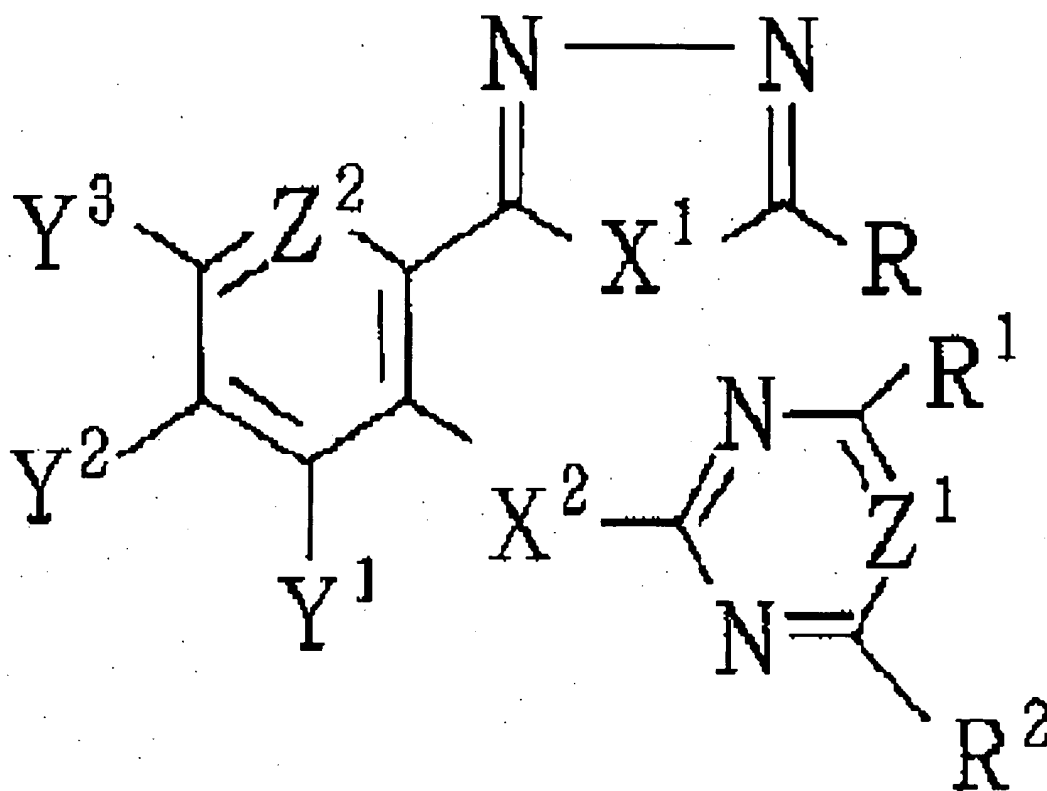
Because of that, it possesses soil treatment herbicidal activity which is superior in high foliage treatment herbicidal activity and residual effectiveness vis-a-vis weed simultaneously, appearance of the herbicide which possesses crop selectivity which is superior at same time in crop cultivation after weed removal treating is anticipated.

[Means to Solve the Problems]

It is a herbicide where you consider this inventor etc, to condition a this way, various deficiency azole derivative which is shown with result and the below-mentioned General Chemical Formula 14 which were examined above-mentioned way is little and is superior, Furthermore, weed of broad range which occurs in farmland or the non-crop land weed removal it was possible prevention, application was possible with low dose , it discovered fact that furthermore herbicidal spectrum is wide, can use for also non- tillage cultivation safely, reached to this invention .

As for namely, this invention, General Chemical Formula 14

[Chemical Formula 14]

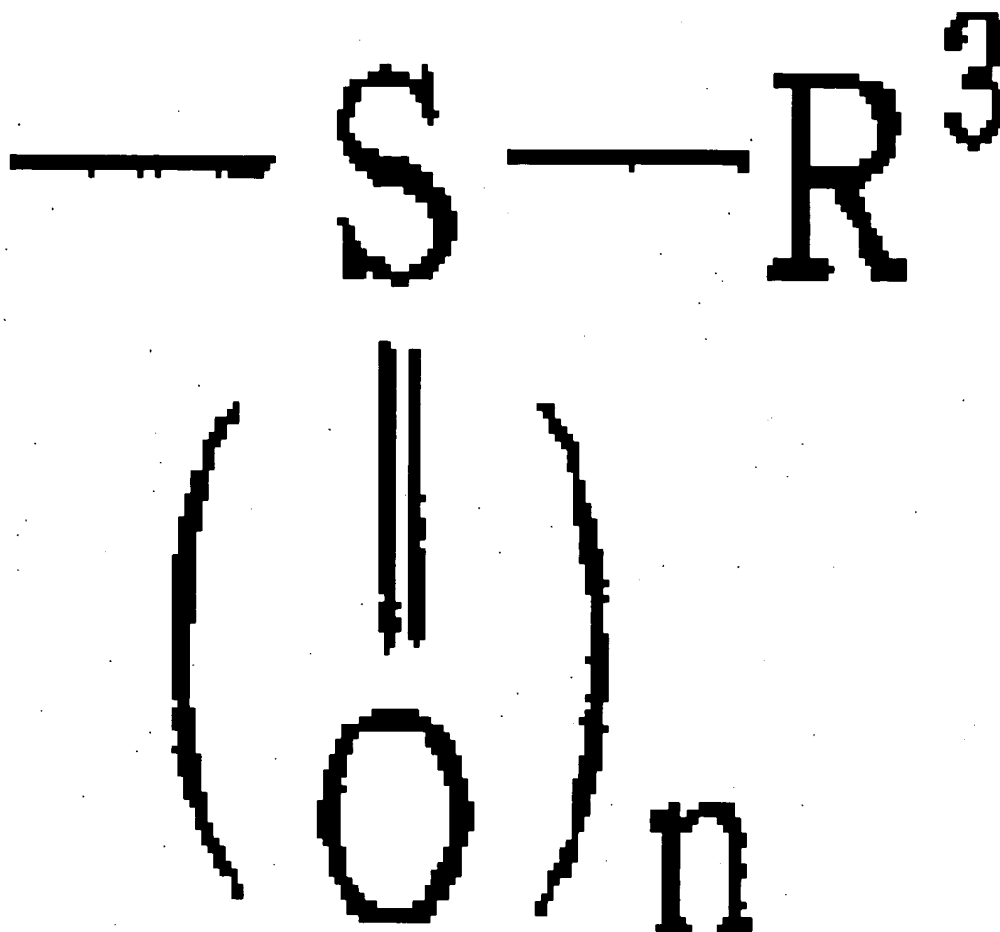


[式中、R は低級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ低級アルキル基を表すか、または一般式 化 15]

[化 15]

{In Formula, R displays lower alkyl group, halogen atom, lower alkyl halide basis or, or General Chemical Formula 15 }

[Chemical Formula 15]



(ここで、 R^3 はハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、低級アルキル基を表すか、または、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ハロ低級アルキル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表し、 n は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

R^1 および R^2 は同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロ低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

X^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z^1 は CH または N を表す。

Y^1 、 Y^2 および Y^3 は同一または相異なり、水素

group which is shown with (Here, $R^{³}$ halogen atom, lower alkoxy group, lower alkyl carbonyl group, benzoyl group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis, displays optionally substitutable, lower alkyl group with nitro group, or or cyano group, lower alkyl group, halogen atom, lower alkoxy group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis and lower alkyl halide basis, displays optionally substitutable, benzyl group with the nitro group or cyano group, n 0, displays 1 or 2 integer .) is displayed.

$R^{¹}$ and $R^{²}$ display identical or different, lower alkyl group, lower alkoxy group, halo-lower alkoxyl or halogen atom Ro gene atom .

$X^{¹}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $X^{²}$ displays oxygen atom or sulfur atom child, $Z^{¹}$ displays CH or N.

$Y^{¹}$, $Y^{²}$ and $Y^{³}$

原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。

Z² は CH、N または CY⁴ を表し、Y⁴ は同一または相異なり、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、低級アルキニルオキシ基、ハロ低級アルキル基、ハロ低級アルケニル基、ハロ低級アルキニル基、ハロ低級アルコキシ基、ハロ低級アルケニルオキシ基、ハロ低級アルキニルオキシ基、低級アルコキシアルキル基、低級アルケニルオキシアルキル基、低級アルキニルオキシアルキル基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルケニルオキシカルボニル基、低級アルキニルオキシカルボニル基を表すか、置換されていてもよい、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基(ここで、フェニル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ベンジルオキシ基もしくはベンジルチオ基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコキシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。)を表すか、または一般式 化 16

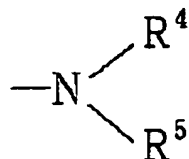
[化 16]

display identical or different, hydrogen atom, lower alkyl group, lower alkoxy or halogen atom Ro gene atom.

Z² displays CH, N or CY⁴, Y⁴ identical or different, hydroxyl group, mercapto group, nitro group, halogen atom, lower alkyl group, lower alkenyl group, lower alkynyl group, lower alkoxy group, lower alkenyl oxy group, lower alkynyl oxy group, lower alkyl halide basis and halo- lower alkenyl group, halo- lower alkynyl group, halo- lower alkoxy group, halo- lower alkenyl oxy group, halo- lower alkynyl oxy group, lower alkoxyalkyl group-containing, lower alkenyl oxyalkyl group, lower alkynyl oxyalkyl group, cyano group, formyl group, carboxyl group, lower alkoxycarbonyl amino acid basis, displays lower alkenyl oxycarbonyl group, lower alkynyl oxycarbonyl group, or displays optionally substitutable, phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group (Here, as for phenyl group, phenoxy group, phenylthio group, benzyloxy group or benzyl thio group, with lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom, lower alkoxycarbonyl amino acid basis or nitro group optionally substitutable .)or, or General Chemical Formula 16

[Chemical Formula 16]

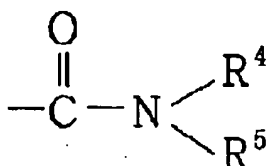
基



3-8-10

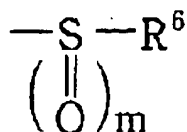
(式中、 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を表す。)

基



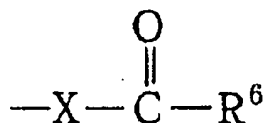
(式中、 R^4 および R^5 は前記と同じ意味を表す。)

基



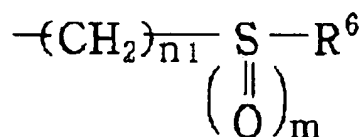
(式中、 R^6 は低級アルキル、低級アルケニル基または、低級アルキニル基を表し、 m は0、1または2の整数を表す。)

基



(式中、 R^6 は前記と同じ意味を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。)

基



(7,296)

(式中、 $n1$ は0、1、2、3または4の整数を表し、 R^6 および m は前記と同じ意味を表す。)

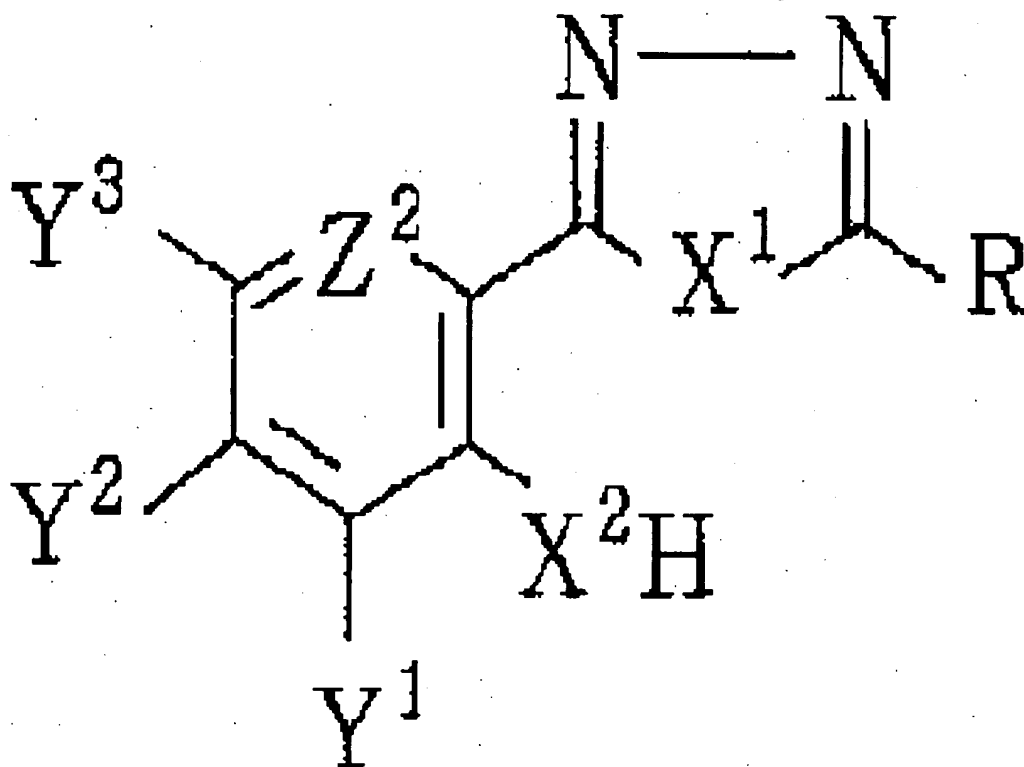
で示される基を表す。

]で示されるアゾール誘導体(以下、本発明化合物と記す。)、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤を提供する。

次にその製造法について詳しく説明する。

本発明化合物は、一般式 化 17

【化 17】



〔式中、R、X¹、X²、Y¹、Y²、Y³ および Z² は前記と同じ意味を表す。〕で示されるフェノール誘導体と一般式 化 18

【化 18】

So group which is shown is displayed.

) With azole derivative which is shown (Below, the compound of this invention you inscribe.), production method and herbicide which designates that as active ingredient are offered.

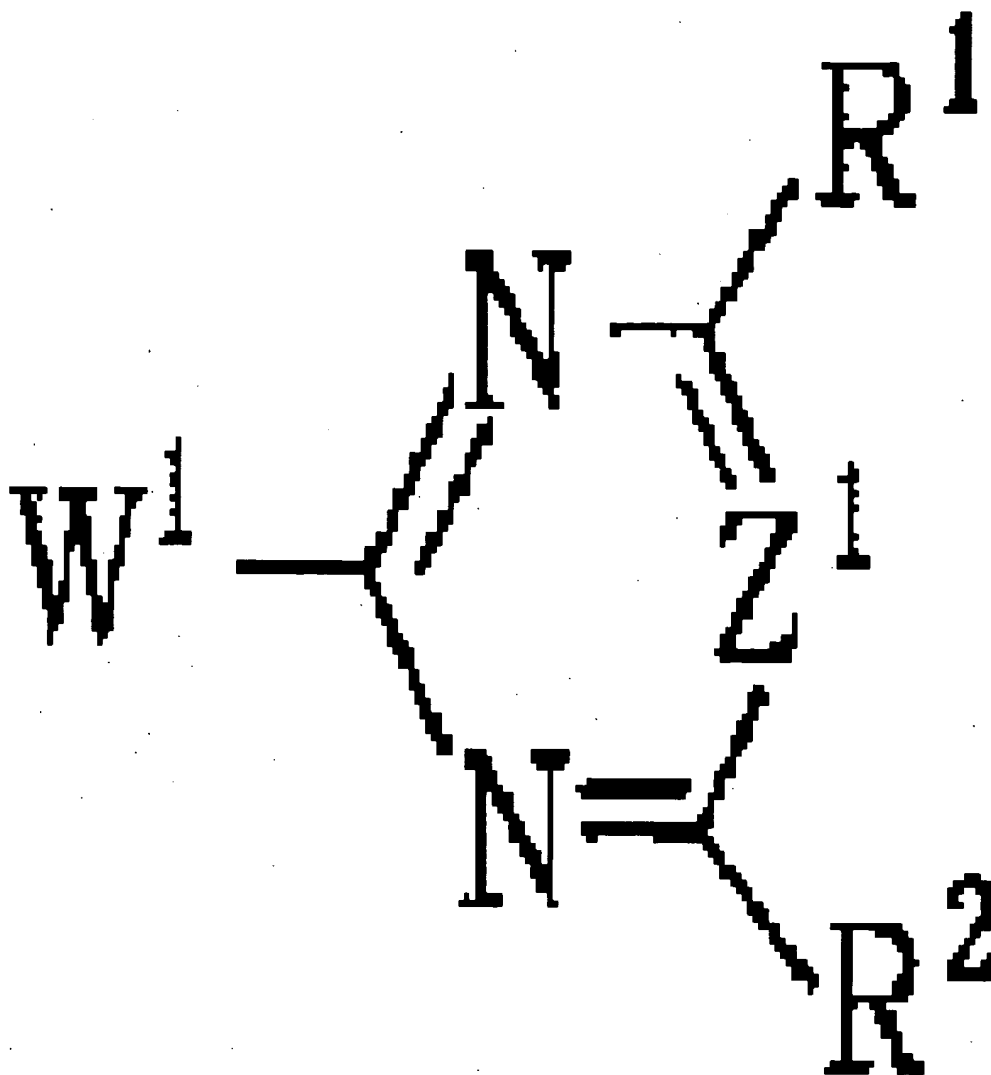
Next you explain in detail concerning production method .

As for the compound of this invention , General Chemical Formula 17

[Chemical Formula 17]

phenol derivative and General Chemical Formula 18 which are shown with {In Formula, R, X¹, X², Y¹, Y², Y³ and Z² display same meaning as description above. }

[Chemical Formula 18]

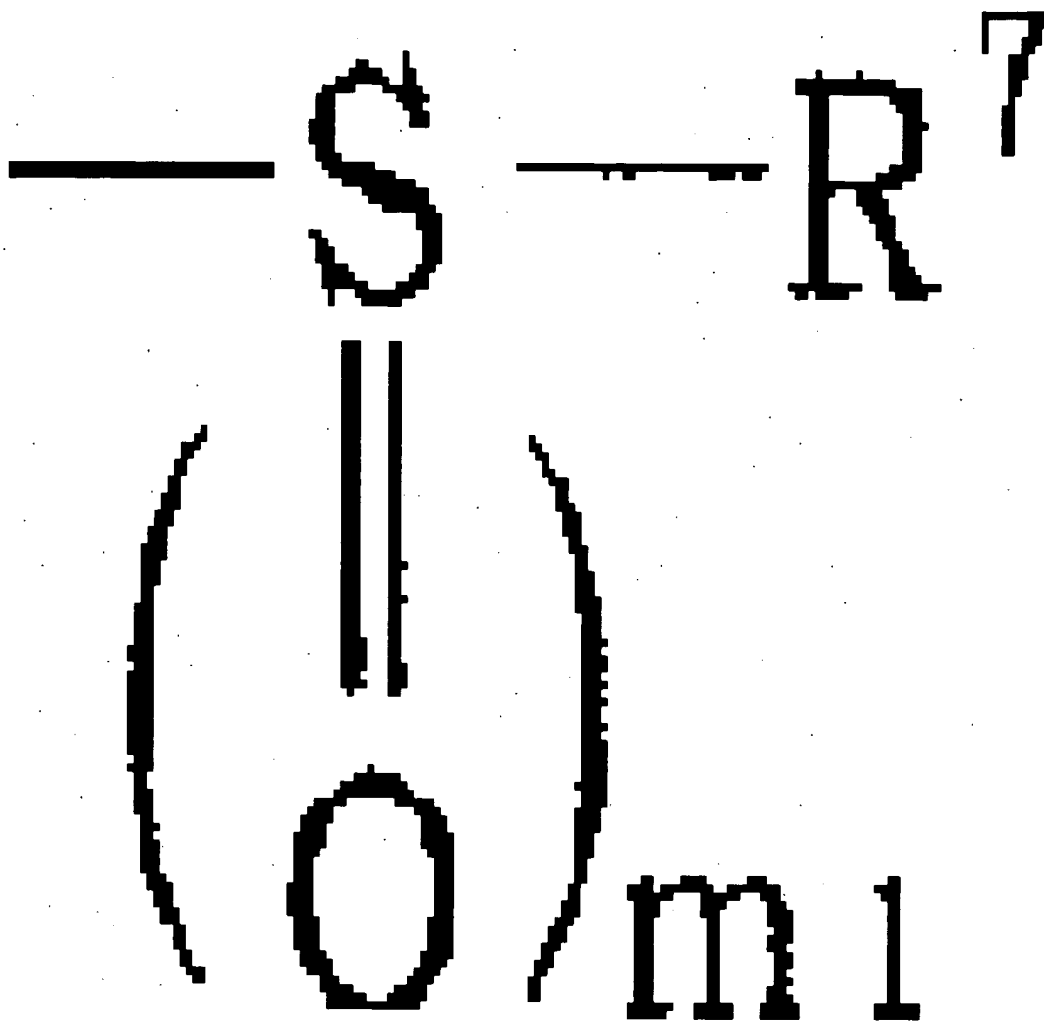


〔式中、 R^1 、 R^2 および Z^1 は前記と同じ意味を表し、 W^1 はハロゲン原子を表すか、または一般式化 19〕

〔化 19〕

{In Formula, $R^{¹}$, $R^{²}$ and $Z^{¹}$ display same meaning as description above, $W^{¹}$ displays halogen atom or, or General Chemical Formula 19 }

[Chemical Formula 19]



(ここで R^7 は低級アルキル基または、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、低級アルコシカルボニル基もしくはニトロ基で置換されていてもよい、ベンジル基を表し、 m_1 は 0、1 または 2 の整数を表す。)で示される基を表す。

]で示される化合物とを反応させることによって製造することができる。

一般式 化 18 の W^1 および化 19 の R^7 において、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等、アルキル基としてはメチル基、エチル基等、アルコキシ基としてはメキシ基、エトキシ基等、アルコシカルボニル基としてはメキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等があげられ、さらに具体的には W^1 として塩素原子、 SO_2

group which is shown with (Here $R^{⁷}$ displays optionally substitutable , benzyl group with lower alkyl group or phenyl group , lower alkyl group , lower alkoxy group , halogen atom , lower alkoxycarbonyl amino acid basis or nitro group , the $m^{₁}$ 0, displays 1 or 2 integer .) is displayed.

) With compound which is shown can be produced by fact that it reacts.

In $W^{¹}$ of General Chemical Formula 18 and $R^{⁷}$ of Chemical Formula 1 9, as halogen atom ,,as alkyl group such as chlorine atom , bromine atom you can list methoxycarbonyl group , ethoxy carbonyl group etc, as alkoxy group such as methyl group , ethyl group , as alkoxycarbonyl amino acid basis such as methoxy group , ethoxy group furthermore concretely you can increase chlorine

CH₃ があげられる。

この反応は、通常、無溶媒または溶媒中、塩基の存在下に行い、通常、反応温度の範囲は室温~溶媒の沸点、反応時間の範囲は 10 分~24 時間であり、反応に供される試剤の量は一般式 17 で示されるフェノール誘導体 1 当量に対して一般式 18 で示される化合物は 1.0~1.5 当量、塩基は 1.0~5.0 当量である。

用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジエチル等のエステル類、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド等の酸アミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、液体アンモニア、水等あるいは、それらの混合物があげられる。

用いる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等があげられる。

反応終了後の反応液は、水を加えて有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行い、必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の操作によって精製することにより、目的の本発明化合物を得ることができる。

また、一般式 20

[化 20]

atom, SO₂CH₃ as
W¹.

It reacts this, usually, in solventless or solvent and under existing of base, usually, as for range of reaction temperature as for range of the boiling point, reaction time of room temperature ~solvent in 10 min ~24 hours, as for quantity of reagent which is offered to reaction as for compound which is shown with the General Chemical Formula 18 vis-a-vis phenol derivative 1 equivalent which is shown with General Chemical Formula 17 as for 1.0 -1.5 equivalent, base they are 1.0 - 5.0 equivalent.

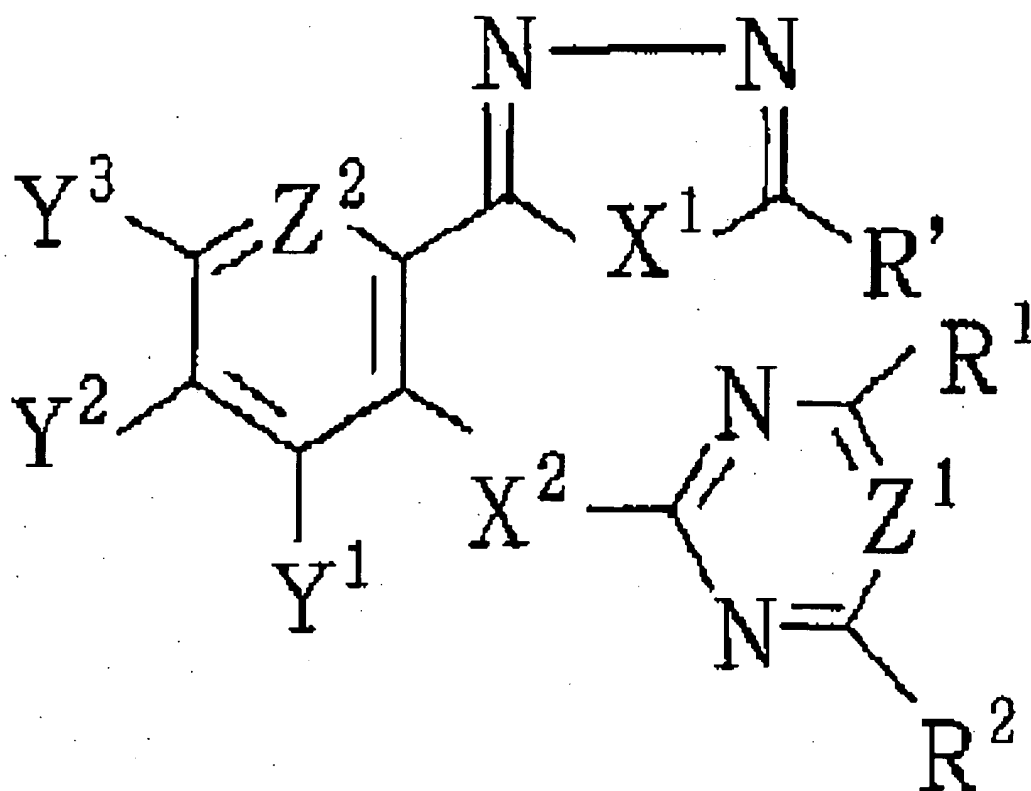
hexane, heptane, ligroin, petroleum ether or other aliphatic hydrocarbons, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane, chlorobenzene, dichlorobenzene or other halogenated hydrocarbons, diethyl ether, diisopropyl ether, jpl 1, dioxane, tetrahydrofuran, diethylene glycol dimethacrylate dimethyl ether or other ethers, acetone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone or other ketones, methanol, ethanol, isopropanol, t-butanol, octanol, cyclohexanol, methyl cellosolve, diethylene glycol dimethacrylate, glycerin or other alcohols, ethyl formate, ethylacetate, butyl acetate, diethyl carbonate or other esters, nitroethane, nitrobenzene or other nitro compound, acetonitrile, isobutyronitrile or other nitriles, pyridine, triethylamine, N, N- diethylaniline, tributyl amine, N- methylmorpholine or other tertiary amine, formamide, N, N- dimethylformamide, acetamide or other acid amide, dimethyl sulfoxide, sulfolane or other sulfur compound, liquid ammonia, water etc or, it can increase mixture of those as solvent which it can use.

You can list pyridine, triethylamine, N, N- diethylaniline or other organic base, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydride or other inorganic base, sodium methoxide, sodium ethoxide or other alkali metal alkoxide etc as base which it can use.

If reaction mixture after reaction termination does organic solvent extraction and concentrated or other conventional post-treatment including water and it is necessary, the compound of this invention of objective can be acquired by refining with chromatography, distillation and recrystallization or other operation.

In addition, General Chemical Formula 20

[Chemical Formula 20]

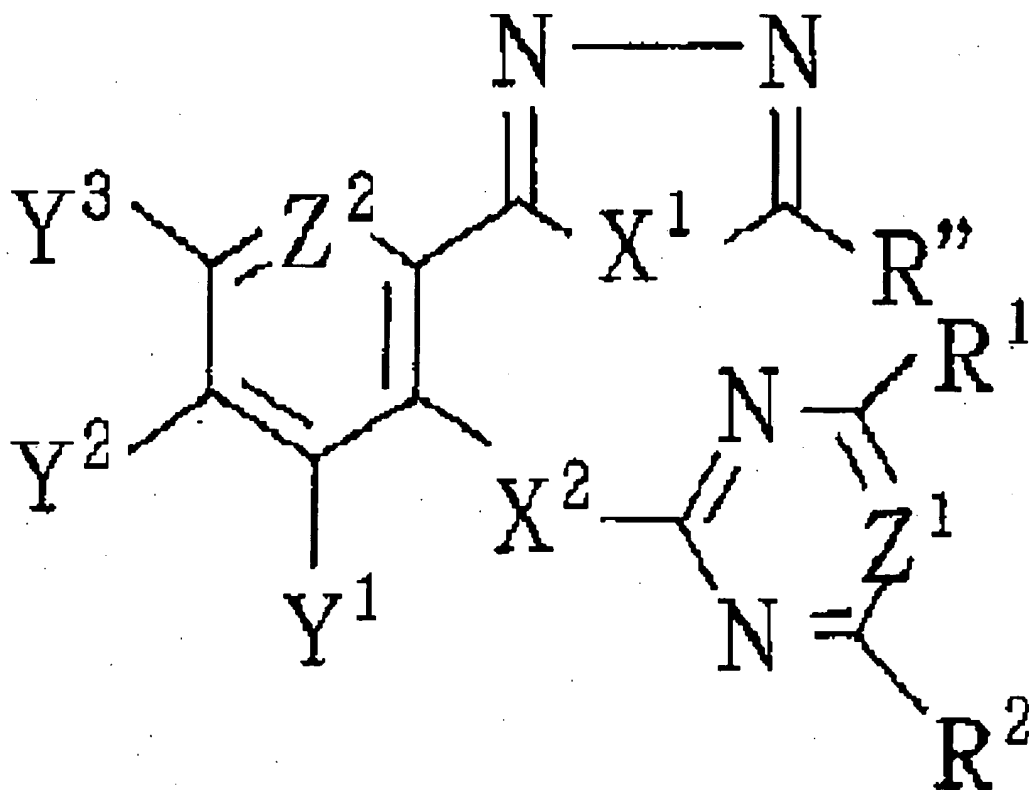


〔式中、R'は一般式 化 15 において(n=1, 2)で示される基を表す。R¹、R²、X¹、X²、Y¹、Y²、Y³、Z¹ および Z² は前記と同じ意味を表す。〕
で示される化合物は、一般式 化 21

【化 21】

As for compound which is shown with {In Formula, R' displays group which is shown with (n=1, 2) in General Chemical Formula 15. R¹, R², X¹, X², Y¹, Y², Y³, Z¹ and Z² display same meaning as description above. }, General Chemical Formula 21

[Chemical Formula 21]



[式中、R' は、

<seq>In Formula, as for R' ; *

一般式

-S-R3

General Formula

-S- R3

¹、R²、X¹、X²、Y¹、Y²、Y³、Z¹ および Z² は前記と同じ意味を表す。

¹, R², X¹, X², Y¹, Y², Y³, Z¹ and Z² display same meaning as description above.

]で示される化合物を酸化することにより製造することもできる。

It is possible also to produce by compound which is shown) with the oxidation doing.

このとき、用いられる酸化剤としては、メタクロロ過安息香酸等の芳香族過酸、過酢酸、過トリフルオロ酢酸等の脂肪族過酸、過酸化水素等が挙げられる。

At time of this , you can list perchlorobenzoic acid or other aromatic peracid , peracetic acid , passing trifluoroacetic acid or other aliphatic peracid , hydrogen peroxide etc as oxidant which is used.

該反応は、通常溶媒中で行われ、用いられる溶媒は、酸化剤の種類により異なり、例えば、過酸化水素ならば、水、酢酸、アセトン等が用いられ、芳香族過酸ならば、クロロホルム、塩化メチ

If said reaction is done usually in solvent , solvent which is used differs and, it is a for example hydrogen peroxide , water and acetic acid , acetone etc to be used, it is a aromatic peracid , chloroform , methylene chloride or other

レン等のハロゲン化炭化水素や、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類が用いられ、脂肪族過酸ならば対応するカルボン酸が通常用いられる。

一般式化 20 において、 $n=1$ で示される化合物の製造においては、通常、反応温度の範囲は、0 deg. C~室温であり、反応時間の範囲は、通常、10 分~24 時間であり、反応に用いられる試剤の量は、一般式 化 21 で示される化合物 1 当量に対して酸化剤は、通常、0.9~1.2 当量である。

$n=2$ で示される化合物の製造においては、通常、反応温度の範囲は、室温~溶媒の沸点であり、反応時間の範囲は、通常、10 分~24 時間であり、反応に用いられる試剤の量は、一般式化 21 で示される化合物 1 当量に対して酸化剤は、通常、2~5 当量である。

反応終了後の反応液は、水を加えて有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行い、必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の操作によって精製することにより、目的の本発明化合物を得ることができる。

本発明化合物には、除草活性を有する光学活性体が存在するが、本発明は、該光学活性体およびその混合物を含む。

なお、一般式 化 18 で示される化合物は、特開昭 63-23870 号公報、J.Org.Chem.,26,792(1961)等の記載に準じて製造できる。

一般式化 17 で示されるフェノール誘導体は、米国特許 USP4,851,030 号公報記載の方法に準じて、一般式 化 22

[化 22]

halogenated hydrocarbon and diethyl ether, dioxane or other ethers can use with types of oxidant, it is a aliphatic peracid, usually, can use carboxylic acid which corresponds.

Usually, as for range of reaction temperature, with 0 deg C~room temperature, as for range of the reaction time, usually in General Chemical Formula 20, at time of producing compound which is shown with $n=1$, in 10 min ~24 hours, as for quantity of the reagent which is used for reaction, as for oxidant, usually, they are 0.9 - 1.2 equivalent vis-a-vis compound 1 equivalent which is shown with General Chemical Formula 21.

Usually, as for range of reaction temperature, with boiling point of room temperature ~solvent, as for range of reaction time, usually at time of producing compound which is shown with $n=2$, in 10 min ~24 hours, as for quantity of reagent which is used for reaction, as for oxidant, usually, they are 2 - 5 equivalent vis-a-vis compound 1 equivalent which is shown with the General Chemical Formula 21.

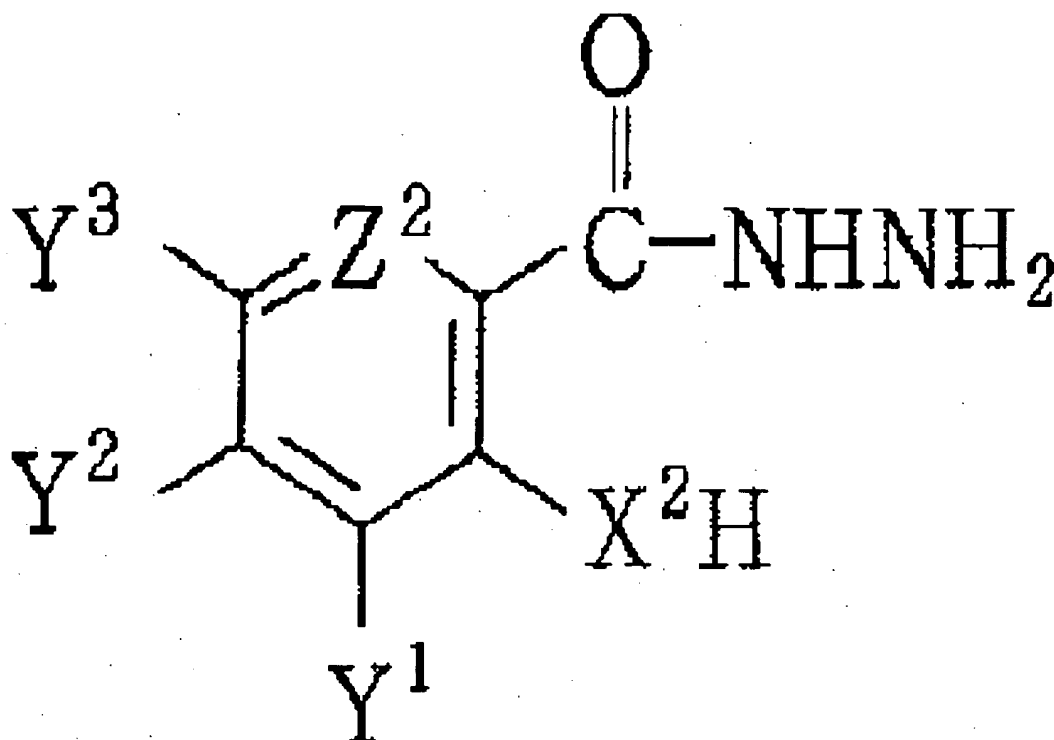
If reaction mixture after reaction termination does organic solvent extraction and concentrated or other conventional post-treatment including water and it is necessary, the compound of this invention of objective can be acquired by refining with chromatography, distillation and recrystallization or other operation.

optical isomer which possesses herbicidal activity exists in the compound of this invention, but this invention includes said optical isomer and its mixture.

Furthermore, as for compound which is shown with General Chemical Formula 18, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-23870 disclosure, Journal of Organic Chemistry (0022 - 3263, JOCEAH). It can produce, according to 26,792 (1961) or other statements.

As for phenol derivative which is shown with General Chemical Formula 17, according to method which is stated in U.S. Patent P4, 851, 030 disclosure, General Chemical Formula 22

[Chemical Formula 22]



[式中、 X^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Z^2 は前記と同じ意味を表す。]で示されるサリチル酸誘導体から製造することができる。

一般式 化 17 で示されるフェノール誘導体には、光学活性体が存在するが、一般式 化 17 で示されるフェノール誘導体は該活性体およびその混合物を含む。

本発明化合物は、畑地の茎葉処理および土壌処理において、問題となる種々の雑草に対して除草効力を有する。

また、本発明化合物は、水田の湛水処理において、問題となる種々の雑草に対して除草効力を有する。

また、本発明化合物は、農耕地あるいは非農耕地に発生する広範囲の雑草を防除的に除草でき、さらに低薬量で施用でき、しかも殺草スペクトラムが広く、大豆畑、ピーナツ畑、トウモロコシ畑等の不耕起栽培にも使用できる。

本発明化合物によって防除できる雑草としては、例えば、ソバカズラ、サナエタデ、スベリヒユ、ハコベ、シロザ、アオゲイトウ、ダイコン、ノ

It can produce from salicylic acid derivative which is shown with {In Formula, $X^{sup>2</sup>}$, $Y^{sup>1</sup>}$, $Y^{sup>2</sup>}$, $Y^{sup>3</sup>}$ and $Z^{sup>2</sup>}$ display same meaning as description above. }.

optical isomer exists in phenol derivative which is shown with General Chemical Formula 17, but the phenol derivative which is shown with General Chemical Formula 17 includes said active body and its mixture.

the compound of this invention has herbicidal effectiveness vis-a-vis various weed which becomes problem in foliage treatment and soil treatment of farmland.

In addition, the compound of this invention has herbicidal effectiveness vis-a-vis various weed which becomes problem at time of flooding treating of paddy field.

In addition, the compound of this invention, weed of broad range which occurs in the farmland or non-crop land prevention weed removal to be possible, furthermore with low dose application be possible, furthermore herbicidal spectrum to be wide, can be used for also soybean field, peanut field, Zea mays L. (Corn) field or other non-tillage cultivation.

As weed which can be prevented with the compound of this invention, for example Polygonum convolvulus L., Polygonum lapathifolium, Portulaca oleracea (common

ハラガラシ、ナズナ、アメリカツノクサネム、エビスグサ、イチビ、アメリカキンゴジカ、フィールドパンジー、ヤエムグラ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、セイヨウヒルガオ、ヒメオドリコソウ、ホトケノザ、シロバナチョウセンアサガオ、イヌホオズキ、オオイヌノフグリ、オナモミ、ヒマワリ、イヌカミツレ、コーンマリーゴールド等の広葉雑草、ヒエ、イヌビエ、エノコログサ、アキノエノコログサ、メヒシバ、オヒシバ、スズメノカタビラ、ノスズメノテッポウ、エンバク、カラスミギ、セイバンモロコシ、シバムギ、ウマノチャヒキ、ギョウギシバ等のイネ科雑草およびツユクサ等のツユクサ科雑草、コゴメガヤツリ、ハマスゲ等のカヤツリグサ科雑草等に対して除草効力を有し、しかも本発明化合物のあるものは、トウモロコシ、コムギ、オオムギ、イネ、ダイズ、ワタ、テンサイ等の主要作物に対して問題となるような薬害を示さない。

水田の湛水処理においては、例えば、タイヌビエ等のイネ科雑草、アゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ、ヒメミソハギ等の広葉雑草、タマガヤツリ、ホタルイ、マツバイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科雑草、コナギ、ウリカワ等に対して除草効力を有し、しかもあるものはイネに対しては問題となるような薬害を示さない。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合は、通常、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、水和粒剤等に製剤する。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で 0.03~90%、好ましくは 0.1~80%含有する。

固体担体としては、カオリンクレイ、アッタパルジャイトクレイ、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、クल्ミ粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳

purslane), the chickweed, common lambsquarters, *Amaranthus retroflexus*, *Raphanus sativus* L. (radish), *Sinapis arvensis* (wild mustard), *Capsella bursa-pastoris* (shepherd's purse), hemp sesbania, sicklepod, velvetleaf, *Sida spinosa* (prickly sida), *Viola arvensis* (field pansy), the catchweed bedstraw, *Ipomoea hederacea* (ivy leaf morningglory), tall morningglory, *Convolvulus arvensis* (field bindweed), *Lamium purpureum*, *Lamium amplexicula* (henbit), [shirobanachousenasagao], *Solanum nigrum* (black nightshade), *Veronica persica* (speedwells), heartleaf cocklebur, *Helianthus annuus* (sunflower), *Matricaria inodora*, *Chrysanthemum segetum* (corn marigold) or other broad-leaved weed, *Echinochloa frumentacea* Link (millet), barnyardgrass, green foxtail, *Setaria faberi* (giant foxtail), henry crabgrass, *Eleusine indica* (goosegrass), the *Poa annua* (annual bluegrass), *Alopecurus myosuroides*, oats, wild oats, johnsongrass, *Agropyron repens* (quackgrass), It possesses herbicidal effectiveness vis-a-vis *Bromus tectorum*, *Cynodon dactylon* (bermuda grass) or other gramineous weed and dayflower or other commelinaceous weed, rice flatsedge, *Cyperus rotundus* (purple nutsedge) or other cyperaceous weed etc, furthermore those which have the compound of this invention, do not show the kind of chemical damage which becomes problem *Zea mays* L. (Corn), vis-a-vis the wheat, barley, rice, soybeans, cotton, *Beta vulgaris* L. var *saccharifera* Alef. (sugar beet) or other major crop.

At time of flooding treating of paddy field, it possesses herbicidal effectiveness the for example *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv. var. *oryzicola* or other gramineous weed, *Lindernia pyxidaria* (azena), toothcup, *Elatine triandra* (waterwort), vis-a-vis *Ammannia multiflora* or other broad-leaved weed, small-flowered umbrellaplant, bulrush, *Eleocharis acicularis*, *Cyperus serotinus* or other cyperaceous weed, *Monochoria vaginalis*, *Sagittaria pygmaea* etc, furthermore any certain things, do not show kind of chemical damage which becomes the problem vis-a-vis rice.

Case it uses the compound of this invention as active ingredient of herbicide, usually, mixing the auxiliary agent with for solid carrier, liquid carrier, surfactant other formulation, formulation it does in emulsion, wettable, suspension, granule, hydration granule etc.

In these formulation the compound of this invention, 0.03 - 90%, preferably 0.1 ~ 80% is contained with the weight ratio as active ingredient.

As solid carrier, kaolin clay, attapulgite clay, bentonite (DANA 71.3.1a.1-2), acidic clay, pyrophyllite (DANA 71.2.1.1), it can increase talc, diatomaceous earth, calcite, walnut flour, urea, ammonium sulfate, synthetic hydrated silicon oxide or other fine powder or granule, it can list xylene, methyl naphthalene or other aromatic hydrocarbons,

香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、PAP(酸性リン酸イソプロピル)等があげられる。

本発明化合物は、通常製剤化して雑草の出芽前、または出芽後に土壌処理、茎葉処理または湛水処理する。

土壌処理には、土壌表面処理、土壌混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の上方からの処理のほか、作物に付着しないよう雑草に限って処理する局部処理等がある。

また、他の除草剤と混合して用いることにより、除草効力の増強を期待できる。

さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、植物成長調節剤、肥料、土壌改良剤等と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、水田の畔、畑地、休耕地、果樹園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地で用いられる除草剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合、その処理量は、気象条件、製剤形態、処理時期、方法、場所、対象雑草、対象作物等によっても異なるが、通常、1アールあたり0.1~100g、好ましくは、0.3 g~80g であり、乳剤、水和剤、懸濁剤、水和粒剤等は、通常、その所定量を1アールあたり1リットル~10リットルの(必要ならば、展着剤等の補助剤を添加した)水で希釈して処理し、粒剤等は、通常、なんら希釈する

isopropanol, ethyleneglycol, cellosolve or other alcohols, acetone, cyclohexanone, isophorone or other ketones, soybean oil, cottonseed oil or other vegetable oil, dimethyl sulfoxide, N, N- dimethylformamide, acetonitrile, water etc as liquid carrier.

sodium alkyl sulfonate ester salt, alkyl sulfonate, lithium alkylaryl sulfonate Hong acid salt, [jiarukirusuruhokohaku] acid salt, polyoxyethylene alkyl aryl ether group jp11 kill aryl ether phosphoric acid ester salt or other anionic surfactant, polyoxyethylene alkyl aryl ether group jp11 kill ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether group jp11 kill aryl ether, [poriokishiechirenporiokishipuropirenburokkukoporimaa], you can list sorbitan fatty acid ester, [poriokishiechirensorubitan] fatty acid ester or other nonionic surfactant etc as the surfactant which is used emulsification, dispersion and because of the wet spreading or other.

As auxiliary agent for other formulation, lignin sulfonate, alginate, polyvinyl alcohol type, gum arabic, CMC ([karubokishimechiruseruroosu]), you can list PAP (isopropyl acid phosphate jp11) etc.

Usually formulating doing, soil treatment, foliage treatment or flooding it treats the compound of this invention, in pregermination, or postgermination of weed.

There is a soil surface treatment, mixing with soil etc in soil treatment, way other than treatment from the upward direction of plant body and it does not deposit in crop, limiting to weed local part treatment etc which treats it is in foliage treatment.

In addition, mixing with other herbicide, you can expect thereenforcement of herbicidal effectiveness by using.

Furthermore, mixing with insecticide, miticide, nematocide, microbicide, plant growth regulator, fertilizer, soil conditioner, etc it is possible also to use.

Furthermore, as for the compound of this invention, levee of paddy field, paddy field, you can use as active ingredient of herbicide which is used with farmland, idle land, orchard, pasture, turf, forest or non-crop land.

When the compound of this invention it uses, as active ingredient of herbicide as for treated amount, atmospheric conditions, formulation type, treatment period, method. Per usually, 1 are with 0.1 - 100 g, preferably, 0.3g~80g, usually, per 1 are diluting predetermined amount with (If it was necessary, spreading agent or other auxiliary agent was added) water of 1 liter ~10liter, treats emulsion, wettable, suspension, hydration granule etc, different even such as site, target weed, target crop, treats granule etc, that way

ことなくそのまま処理する。

展着剤としては、前記の界面活性剤のほか、ポリオキシエチレン樹脂酸(エステル)、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフチルメタンスルホン酸塩、パラフィン等があげられる。

【発明の効果】

本発明化合物は、畑地の土壌処理および茎葉処理、さらに水田の湛水処理において問題となる種々の雑草に対して優れた除草効力を有することから、除草剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

【実施例】

以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

参考例 1

60%油性水素化ナトリウム 0.84g を N,N-ジメチルホルムアミド 25ml に懸濁させた。

反応系を氷で冷却し、0~5 deg C に保ちながら、2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メカプトチアジアゾール 4.20g を N,N-ジメチルホルムアミド 10ml に溶かした溶液を滴下した。

0~5 deg C で 30 分攪拌した後、ヨウ化メチル 3.12g を N,N-ジメチルホルムアミド 5ml に溶かした溶液を滴下した。

徐々に反応系の温度を室温に戻し、室温で 1 時間攪拌した。

1 規定塩酸に反応液を注ぎ、酢酸エチルで抽出した。

有機層を飽和食塩水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

減圧下に溶媒を留去した後、得られた結晶をジイソプロピルエーテルで洗浄し、2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルメカプトチアジアゾール(化合物記号 a)を得た。

このようにして製造した一般式化 17 で示されるフェノール誘導体をまとめて表 18-20 に示す。

表中、各置換基は一般式化 17 における各置換基を表す。

without usually, what diluting.

As spreading agent, other than aforementioned surfactant, polyoxyethylene resin acid (ester), you can list lignin sulfonate, abietic acid salt, dinaphthyl methane sulfonate, paraffin etc.

[Effects of the Invention]

You can use the compound of this invention, for various application from fact that it possesses herbicidal effectiveness which is superior vis-a-vis various weed which becomes the problem soil treatment and foliage treatment, of farmland furthermore at time of flooding treating of paddy field, as active ingredient of herbicide.

[Working Example (s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Production Example, Formulation Example and Test Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

First, Production Example of the compound of this invention is shown.

Reference Example 1

60% oil sodium hydroxide 0.84g suspension was done in N, N- dimethylformamide 25ml.

While cooling reaction system with ice, maintaining at 0 - 5 deg C, 2- (2 -hydroxyphenyl) - 5 - [mekaputochiajiazooru] it dripped solution which melted 4.20 g in the N, N- dimethylformamide 10ml.

30 minutes after agitating, solution which melted methyl iodide 3.12g in the N, N- dimethylformamide 5ml was dripped with 0 - 5 deg C.

Gradually, you reset temperature of reaction system to room temperature, 1 hour agitated with room temperature.

You poured reaction mixture to 1 normal hydrochloric acid, extracted with ethylacetate.

thrice you washed organic layer with saturated saline, dried with anhydrous magnesium sulfate.

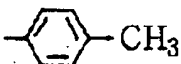
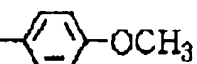
After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired was washed with diisopropyl ether jp11, 2 - (2 -hydroxyphenyl) - 5 - [mechirumekaputochiajiazooru] (compound symbol a) was acquired.

this requiring, collecting phenol derivative which is shown with the General Chemical Formula 17 which it produces it shows in Table 18 -20.

As for in the table, each substituent each substituent in General Chemical Formula 17 is displayed.

【表 18】

[Table 18]

化合物 番 号	Y ¹	Y ²	Y ³	Z ²	X ¹	X ²	R	物 性
a	H	H	H	CH	S	O	SCH ₃	融点 57.8°C
b	H	H	H	CCl	S	O	SCH ₃	融点 73.9°C
c	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ C(CH ₃) ₃	融点 49.4°C
d	H	H	H	CH	O	O	CF ₃	融点 51.5°C
e	H	H	H	CH	O	O	Cl	融点 196.3°C
f	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ C ₆ H ₅	融点 112.2°C
g	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ COOCH ₃	融点 92.8°C
h	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ CF ₂	融点 75.2°C
i	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ -  -CH ₃	融点 129.1°C
j	H	H	H	CH	S	O	SCH ₂ -  -OCH ₃	融点 119.3°C

【表 19】

[Table 19]

化合物 番 号	Y	Y	Y	Z	X	X	R	物 性
k	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{--}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{--Cl}$	融点 108.3°C
l	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{--}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{--NO}_2$	融点 144.6°C
m	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{--}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{--Cl}$ F	融点 107.1°C
n	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{--}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{--F}_3\text{C}$	融点 80.5°C
o	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{--}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{--F}$	融点 104.2°C

【表 20】

[Table 20]

化合物 番 号	Y	Y	Y	Z	X	X	R	物 性
p	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NC}$	融点 128.7°C
q	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	融点 128.2°C
r	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	融点 109.5°C
s	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	融点 124.7°C
t	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}(\text{COOCH}_3)_2$	n_D^{21} 1.5861
u	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	融点 179.8°C
v	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{COCH}_3$	融点 143.9°C
w	H	H	H	CH	S	O	$\text{SCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	融点 83.6°C

次に製剤例を示す。

なお、本発明化合物は表 1-17 の化合物番号で示す。

部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(2)、(7)、(12)、(13)、(18)、(89)、50 部、リグニルスルホン酸カルシウム 3 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部および合成含水酸化珪素 45 部をよく粉碎混合して水和剤を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)、(2)、(7)、(12)、(13)、(17)、(18)、(22)、(27)、(28)、(32)、(35)、(39)、(40)、(43)~(45)、(47)~(52)、(55)~(58)、(62)~(64)、(67)、(68)、(70)~(72)、(74)~(77)、(81)、(83)~(85)、(87)、(89)~(94)10 部、ポリオキシエチレンステarylフェニルエーテル 14 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部、キシレン 40 部およびシクロヘキサノン 30 部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例 3

本発明化合物(2)、(7)、(12)、(13)、(18)、(89)2 部、合成含水酸化珪素 1 部、リグニルスルホン酸カルシウム 2 部、ベントナイト 30 部およびカオリンクレー 65 部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)、(2)、(7)、(12)、(13)、(17)、(18)、(22)、(27)、(28)、(32)、(35)、(39)、(40)、(43)~(45)、(47)~(52)、(55)~(58)、(62)~(64)、(67)、(68)、(70)~(72)、(74)~(77)、(81)、(83)~(85)、(87)、(89)~(94)25 部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート 3 部、CMC3 部、水 69 部を混合し、粒度が 5 ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

次に、本発明化合物が除草剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。

なお、本発明化合物は、表 1-17 の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は表 21 の化合物記号で示す。

【表 21】

Formulation Example is shown next.

Furthermore, it shows the compound of this invention with compound number of Table 1 -17.

part is parts by weight .

Formulation Example 1

the compound of this invention (2), (7), (12), (13), (18), (89), 50 sections, powder fragment mixing the lignin jp11 sulfonic acid calcium 3 part , sodium lauryl sulfate * 2 part and synthetic hydrated silicon oxide 45 section well, you obtain wettable .

Formulation Example 2

the compound of this invention (1), (2), (7), (12), (13), (17), (18), (22), (27), (28), (32), (35), (39), (40), (43) - (45), (47) - (52), (55) - (58), (62) - (64), (67), (68), (70) - (72), (74) - (77), (81), (83) - (85), (87), (89) - (94) Mixing 10 part , polyoxyethylene styryl phenyl ether dust jp11 phenyl ether 14 part , calcium dodecylbenzene sulfonate Hong acid calcium 6 part , xylene 40 sections and cyclohexanone 30 section well, you obtain emulsion .

Formulation Example 3

the compound of this invention (2), (7), (12), (13), (18), (89) 2 part , synthetic hydrated silicon oxide 1 part , calcium lignin sulfonate jp11 *** 2 part , bentonite (DANA 71.3.1a.1-2) powder fragment it mixes 30 sections and kaolin clay 65 section well, adding water kneads well and after adjusting, granulating drying, it obtains the granule .

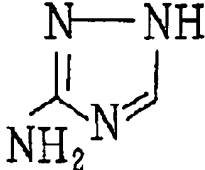
Formulation Example 4

the compound of this invention (1), (2), (7), (12), (13), (17), (18), (22), (27), (28), (32), (35), (39), (40), (43) - (45), (47) - (52), (55) - (58), (62) - (64), (67), (68), (70) - (72), (74) - (77), (81), (83) - (85), (87), (89) - (94) 25 sections, [poriokishiehchirensorubitanmonooreeto] 3 part , CMC 3 part , water 69 sections are mixed, Until granularity becomes 5 micron or less , wet milling doing, you obtain the suspension .

Next, the compound of this invention fact that it is useful as active ingredient of herbicide is shown with Test Example .

Furthermore, it shows the compound of this invention , with compound number of Table 1 -17, it shows compound which is used for comparative reference with compound symbol of Table 21 .

[Table 21]

化合物記号	化学構造式	備考
A		化合物一般名 amitrole

また、除草効力の評価は、調査時の供試植物(雑草および作物)の出芽および生育の状態が無処理のそれと比較して全くないしほとんど違いがないものを「0」とし、供試植物が完全枯死または出芽若しくは生育が完全に抑制されているものを「5」として、0-5の6段階に区分し0、1、2、3、4、5で示す。

試験例 1

畑地土壌表面処理試験

直径10cm、深さ10cmの円筒型プラスチックポットに畑地土壌を詰め、イヌビエ、イチビを播種し、覆土した。

製剤例 2 に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を1アールあたり10リットル相当の水で希釈し、小型噴霧器で土壌表面に処理した。

処理後19日間温室内で育成し、除草効力を調査した。

その結果を表22-23に示す。

【表 22】

供 試 化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力	
		イヌビエ	イチビ
(3)	20	5	4
(4)	20	5	4

In addition, appraisal of herbicidal effectiveness germination of test plant (weed and crop) when investigating and state of growth completely or for most part "0" with does those which is not difference by comparison with that of untreated, fraction does in 6 stages 0 - 5 test plant "5" as with those where completely withered or germination or growth are controlled completely, 0, 1, 2, 3 and 4, It shows with 5.

Test Example 1

farmland soil surface treatment test

It stuffed farmland soil to cylinder plastic pot of diameter 10cm, depth 10cm, seeding did the barnyardgrass, velvetleaf, soil covering did.

It designated test compound as emulsion according to Formulation Example 2, per 1 are diluted predetermined amount with 10 liter suitable water, with miniature sprayer treated in soil surface.

After treating it reared inside 19 day greenhouse, investigated herbicidal effectiveness.

Result is shown in Table 22-23.

[Table 22]

【表 23】

[Table 23]

供 試 化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力	
		イヌビエ	イチビ
(8)	20	5	4
(12)	20	4	4
(27)	20	5	4
(28)	20	5	4
(32)	20	5	4
(35)	20	5	4
(45)	20	5	4
(47)	20	4	4
(49)	20	4	4
(50)	20	5	4
(62)	20	4	4
(67)	20	4	4
(68)	20	4	4
(75)	20	4	4
(76)	20	4	4
(77)	20	4	4
(81)	20	5	4
(83)	20	4	4
(84)	20	4	4
(85)	20	5	4
(87)	20	4	4
(A)	20	0	1

試験例 2

水田湛水処理試験

直径 8cm、深さ 12cm の円筒型プラスチックポットに水田土壌を詰め、タイヌビエ、ホタルイの種子を 1~2cm の深さに混ぜ込んだ。

湛水して水田状態にした後、ウリカワの塊茎を 1~2cm の深さに埋め込み、温室内で育成した。

6 日後(各雑草の発生初期)に製剤例 2 に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を 2.5 ミリリットルの水で希釈し、水面に処理した。

処理後 19 日間温室内で育成し、除草効力を調査した。

その結果を表 24 に示す。

【表 24】

Test Example 2

paddy field flooding treatment test

paddy soil was stuffed to cylinder plastic pot of diameter 8cm, depth 12cm, seed of the *Echinochla crus-galli* (L.) Beauv. var. *oryzicola*, bulrush was mixed into depth of 1 - 2 cm.

flooding doing, after making paddy field state, in depth of 1 - 2 cm it grew tuber of *Sagittaria pygmaea* inside pad and greenhouse.

In (start of generation of each weed) of 6 day later it designated test compound as emulsion according to Formulation Example 2, diluted predetermined amount with water of 2.5 ml, treated in water layer.

After treating it reared inside 19 day greenhouse, investigated herbicidal effectiveness.

Result is shown in Table 24.

[Table 24]

供 試 化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力		
		タイヌピエ	ホタルイ	ウリカワ
(3)	10	4	4	5
(4)	10	4	4	5
(27)	10	4	5	4
(28)	10	4	5	4
(32)	10	4	4	4
(35)	10	4	5	4
(47)	10	4	4	4
(49)	10	4	4	4
(50)	10	4	4	4
(63)	10	4	4	4
(64)	10	4	5	4
(67)	10	4	4	4
(70)	10	4	4	4
(A)	10	2	0	0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.